

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P. DE FÍSICA**

**Estudio de la interacción hiperfina eléctrica en la  
graftonita sintética por espectroscopia Mössbauer**

**TESIS**

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

**AUTOR**

Lorenzo Malpartida Contreras

**ASESOR**

Jorge A. Bravo C.

Lima - Perú

1985

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**Facultad de Ciencias Físicas**



**ESTUDIO DE LA INTERACCION HIPERFINA  
ELECTRICA EN LA GRAFTONITA SINTETICA  
POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER.**

**T E S I S**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL**

**DE:**

**LICENCIADO EN FISICA**

**Presentado por:**

**LORENZO MALPARTIDA CONTRERAS**

**LIMA - PERU**

**1985**





## AGRADECIMIENTOS

Expreso mi gratitud al Dr. Jorge A. Brave C. por su labor orientadora y estímulo brindado durante la realización de ésta Tesis.

Del mismo modo, agradezco al Dr. Enrico Mattievich por habernos proporcionado la muestra e información de la graftenita sintética.

Así mismo, expreso mis agradecimientos a los Profesores de Departamento Académico de Física por sus constantes estímulos y en forma muy especial a los Profesores: Lic. Víctor Peña R. y Lic. Eusebio Torres T., quienes me prestaron su valiosa colaboración.

Finalmente agradezco al Centro de Computación Electrónica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo técnico prestado; así como también a todos aquellos que de alguna manera contribuyeron y estimularon en la realización de este trabajo.

## RESUMEN

Se estudian las características, de tres disposiciones distintas de los ligandos  $\text{PO}_4^{3-}$ : a través de la interacción hiperfina eléctrica con el  $\text{Fe}^{2+}$  en  $(\text{A})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ .

En la estructura de la fase Graftonita del  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ; mientras que la estructura nuclear del nucleido  $\text{Fe}^{57}$  se mantiene constante, la configuración electrónica del ión  $\text{Fe}^{2+}$  sí cambia significativamente según las disposiciones distintas de los ligandos  $\text{PO}_4^{3-}$ , dando lugar a variaciones apreciables de la interacción hiperfina, posibles de ser medidas por espectroscopía Mössbauer.

Se observa que, el orden creciente de la contribución a la interacción cuadrupolar eléctrica es como sigue:  $D_{5h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_{4v}$ ; mientras que, la contribución creciente a la interacción monopolar eléctrica es  $D_{5h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{3h}$ .

## S U M A R I O

- AGRADECIMIENTO	
- RESUMEN	
- INTRODUCCION -----	1
CAPITULO I.- <u>C O N C E P T O S B A S I C O S</u> -----	4
1.1.- NUMERO DE COORDINACION -----	4
1.2.- ENLACE IONICO -----	5
1.3.- POLIEDRO DE COORDINACION -----	6
CAPITULO II.- <u>E L M I N E R A L G R A F T O N I T A</u> -----	10
2.1.- DESCRIPCION -----	10
2.2.- ESTRUCTURA -----	12
2.3.- ORBITALES HIBRIDOS -----	13
CAPITULO III.- <u>I N T E R A C C I O N E S F U N D A M E N T A L E S</u> -----	17
3.1.- PROPIEDADES NUCLEARES -----	17
3.2.- INTERACCION CUADRUPOlar ELECTRICA ESTATICA--	21
3.3.- INTERACCION MONOPOLAR ELECTRICA -----	24
CAPITULO IV.- <u>E S P E C T R O S C O P I A M O S S B A U E R</u> --	27
4.1.- FUNDAMENTO -----	27
4.2.- OBTENCION DE DATOS -----	33
4.3.- MINIMOS CUADRADOS -----	36
4.4.- PROGRAMA DE AJUSTE -----	38
CAPITULO V.- <u>S I T I O S E N E L ( A ) F e <sub>3</sub> ( P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub></u> -----	42
5.1.- VARIACION DE q -----	43
5.2.- VARIACION DE $\rho(o)$ -----	47

CAPITULO VI.- <u>ESPECTROS DE ABSORCION</u> -----	51.
CAPITULO VII.- <u>ANALISIS E INTERPRETACION</u> -	56
CAPITULO VIII.- <u>CONCLUSIONES Y</u>	
<u>RECOMENDACIONES</u> -----	60
APENDICE -----	62
BIBLIOGRAFIA -----	63

----- 0 -----



## INTRODUCCION

En 1968, C. Calvo en su trabajo sobre la estructura cristalina de la Graftonita llega a la conclusión que este mineral tiene tres sitios catiónicos distintos, y que otros cuatro compuestos, incluido el  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , presentan la misma estructura.

Posteriormente en 1974, E. Mattievich y J. Danon publican un trabajo sobre la síntesis hidrotérmica y estudios Mössbauer de fosfatos ferrosos de la serie homóloga  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . En este trabajo informan que el compuesto (A) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  se obtiene de todos los fosfatos ferrosos hidratados, por deshidratación a una temperatura de 800 °C y en una atmósfera inerte; con excepción de la Ludlamita (B) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , la cual bajo estas condiciones decae a la forma (B) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . Estos investigadores concluyen que esta especie sintética, el (A) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , probablemente coincida con el mineral GRAFTONITA.

Para el estudio de los compuestos complejos tal como el (A) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , es necesario conocer cuantos iones forman las unidades estructurales y cual es la disposición espacial de los mismos. Puesto que éstas disposiciones son características de los sólidos cristalinos, cada catión estará igualmente rodeado por los aniones; esta aproximación es válida solamente cuando las partículas que forman los cristales se consideran como cargas puntuales. En los complejos, los aniones forman unidades estructurales independientes que modifican apreciablemente la disposición espacial, entonces se hace necesario introducir el con

cepto de poliedro de coordinación, la cual es una representación de un campo eléctrico donde se mueven los electrones, en este caso los electrones 3d. La Graftonita es un mineral que se encuentra en la naturaleza con una composición  $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$  y su estructura presenta tres sitios catiónicos cuyas simetrías son bipirámide pentagonal, bipirámide trigonal y pirámide regular de base cuadrada. Estas simetrías modifican los estados de movimiento de los electrones 3d.

Las propiedades nucleares se toman considerando el núcleo como un cuerpo cargado positivamente, desprovisto de los electrones del átomo; por ésta razón los estados de movimiento interno de los nucleones se describen mediante el espín nuclear  $I$  y las deformaciones de los nucleidos por el momento cuadrupolar nuclear  $Q$ . La interacción cuadrupolar eléctrico rompe la degeneración de los niveles de energía, en sus componentes  $m_I$ ; y su magnitud es proporcional al tensor gradiente de Campo Eléctrico. La interacción monopolar eléctrica desplaza los niveles de energía en una cantidad proporcional a la densidad de la carga electrónica en el núcleo debido a la penetración del volumen nuclear por los electrones  $S$ .

La espectroscopía Mössbauer es la técnica que nos permite medir pequeñas variaciones en energía resultantes de las interacciones hiperfinas. Se basa principalmente en la emisión y absorción resonantes de rayos gamma por nucleos. La razón de conteo observado depende del factor Mössbauer de emisión y absorción, del número de átomos Mössbauer, la actividad de la fuente de rayos gamma y la sección eficaz resonante. En ésta técnica es importante también conocer como se obtienen los datos ya que los espectros de absorción están afectados por e-

efectos geométricos experimentales que varían la razón de conteo. El método de los mínimos cuadrados nos permitirá resolver las líneas a temperatura de ambiente; ajustando la distribución de puntos del espectro de absorción a una superposición de curvas Lorentzianas. Debido a la gran cantidad de datos que se registran para cada espectro se utiliza un programa de computadora en lenguaje Fortran para procesar los datos que se obtienen del analizador multicanal, puesto que manualmente sería imposible realizarlo.

Se procede a la discusión de los sitios catiónicos suponiendo que el compuesto sintético  $(A)Fe_3(PO_4)_2$  obtenido por E. Mattievich y J. Darron, es idéntico al fosfato ferroso  $Fe_3(PO_4)_2$  estudiado por C. Galvo, el cual, como hemos dicho anteriormente, tiene la estructura del mineral GRAFTONITA. Conocida la estructura se obtiene información acerca de la variación de las magnitudes de los desdoblamientos; basados en las contribuciones al tensor gradiente de campo de la red cristalina y la asimetría en la distribución de los electrones 3d. Se obtiene también información acerca de la variación de la diferencia en las densidades electrónicas en la vecindad del núcleo, mediante las distancias Fe-O.

El espectro de absorción Mössbauer resuelto a temperatura de ambiente, mediante el programa de ajuste de espectros por computadora, nos proporciona los parámetros hiperfinos experimentales.

Finalmente, comparando los resultados teóricos cualitativos con los parámetros hiperfinos experimentales hacemos la correlación sitio-espectro, de donde, se obtiene cuantitativamente la contribución de los sitios a la interacción hiperfina eléctrica.

## CAPITULO I

### CONCEPTOS BASICOS

A temperaturas suficientemente bajas, la materia se encuentra en estado sólido con excepción del helio. Las distancias entre las partículas que forman el sólido cristalino son del orden de la dimensión de las propias partículas. La energía potencial media de las mismas es mayor que su energía cinética media. El movimiento de las partículas que componen los cristales es muy limitado. Las fuerzas que actúan entre ellas las mantienen cerca de las posiciones de equilibrio; por eso, la probabilidad de permanencia de las partículas en estos lugares es máxima. Con esta circunstancia está relacionada la presencia en los sólidos cristalinos de una forma y volumen propios. La estructura del cristal se forma cuando una base de átomos, moléculas o iones se disponen de manera idéntica con respecto a cada punto de la red cristalina que es un armazón espacial formado por líneas rectas que se intersectan unas con otras.

1.1.- NUMERO DE COORDINACION.- Cada átomo o ión dentro de la red cristalina está rodeado por otros átomos, iones o moléculas. El número de vecinos más próximos que rodean al átomo (ión) no puede ser un número cualquiera, sino que depende de la estructura cristalina que permitirá albergar en su seno un átomo dado. Este es un hecho muy útil: el mismo que tendremos en cuenta cuando estamos investigando estructuras no conocidas; pues nos permitirá predecir aproximadamente cuán grande es necesario un intersticio en una estructura propuesta para acomodar un átomo o ión. De este modo, el número de partículas (átomos, iones o moléculas)



las) que directamente rodean al ión (o átomo) analizado, se llama número de coordinación. Así, en los iones  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{ClO}_4)^{-}$  el número de coordinación de los átomos de azufre, fósforo y del cloro es igual a cuatro, en los iones  $(\text{SO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{NO}_3)^{-}$  el número de coordinación del azufre, carbono y nitrógeno es igual a tres.

En los compuestos se encuentra con más frecuencia números de coordinación 3, 4 y 6. Por ejemplo, en el cristal de cloruro de sodio, en el cual están situados alternadamente los iones Na y Cl, el número de coordinación para ambos iones es el mismo e igual a seis. Para los iones que tienen una estructura electrónica análoga, el número de coordinación aumenta, en general, con el crecimiento de las dimensiones del ión; esto se puede mostrar con el ejemplo de los aniones de los ácidos oxigenados de los elementos del subgrupo principal del grupo IV. En correspondencia con la dimensión de  $\text{E}^{+4}$  en los iones  $(\text{C}^{+4}\text{O}_3)^{2-}$ ,  $(\text{Si}^{+4}\text{O}_4)^{4-}$  y el complejo  $(\text{Sn}^{+4}(\text{OH})_6)^{-}$  los números de coordinación son correspondientemente a 3, 4 y 6.

1.2.- E N L A C E I O N I C O.- Los compuestos corresponden a redes cristalinas en cuyos puntos se encuentran alternadamente iones positivos y negativos que se caracterizan notablemente por su electronegatividad. La interacción electrostática atractiva entre las cargas negativas de los electrones y la carga positiva de los núcleos es enteramente responsable de la cohesión de los sólidos. Representantes típicos de esta clase de sólidos son los fluoruros de los metales alcalinos. Al igual que en el caso de las redes atómicas, en los cristales iónicos no pueden separarse moléculas independientes (no hay interacción

primordial de un ión dado con uno cualquiera de los iones de signo contrario); todo el cristal puede ser analizado como una molécula gigante. Los enlaces entre los iones son fuertes, por lo que estos compuestos iónicos tienen altas temperaturas de fusión y poseen poca volatilidad; se distinguen también por su gran dureza, aunque, por lo general, ceden en este caso ante los cristales con redes atómicas. Es necesario prestar a tención a dos circunstancias. En primer lugar, las propiedades de dureza y capacidad de fundirse a altas temperaturas de los compuestos iónicos con frecuencia son menores que en compuestos con red atómica. En se gundo lugar, muchos cristales iónicos contienen en su composición iones poliatómicos tales como:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $(\text{HgI}_4)^{2-}$ ,  $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ , etc. Al mismo tiempo que los enlaces entre las partículas que forman la red son iónicos; en el interior de los iones complejos, los átomos en general están unidos por el enlace covalente. Por cuanto los iones complejos tienen grandes dimensiones, si tiene lugar la igualdad de las cargas las fuerzas de interacción de las partículas en la red poliatómicas serán considerablemente más débiles que en la red compuesta por iones monoatómicos. En vista de esto, las temperaturas de fusión y dureza de las sustancias que contienen iones poliatómicos son inferiores. Así por ejemplo, la tem peratura de fusión del NaCl es igual a  $801^\circ\text{C}$  y la del NaNO sólo  $311^\circ$ .

1.3.- POLIEDROS DE COORDINACION.- Las vecindades de un átomo se conciben mejor por medio del poliedro atómico de coordinación. Este poliedro se representa por la celda de Wigner-Seitz que es el poliedro más pequeño limitado por planos que sean las perpendiculares bisectrices de los vectores hacia otros puntos de la red tal como lo mues

tra la Fig. 1, para una red bidimensional. De la definición, el interior del poliedro de coordinación es el lugar geométrico de aquellos puntos que están más cercanos al punto dado de la red que a cualquier otro. Evidentemente, las estructuras pueden construirse, apilando esos poliedros

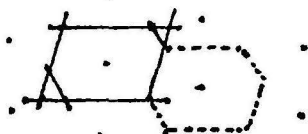


Fig. 1.- Polígono de Coordinación.

para llenar el espacio. Por lo tanto, el poliedro de coordinación representa el área de influencia de los vecinos más próximos sobre un átomo o ión dado y que en realidad es el campo de fuerzas creadas por los vecinos más próximos con una simetría determinada.

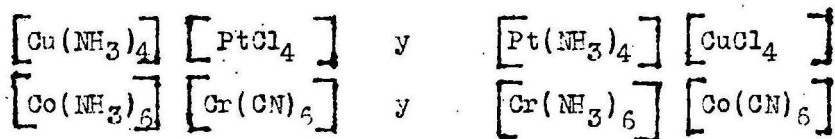
En la estructura de los compuestos complejos puede discernirse el poliedro de coordinación (interior) que es una agrupación compuesta de una partícula central (formadora del complejo), es decir átomo o ión alrededor del cual se encuentran los ligandos (adiendos) que son moléculas o iones de signo contrario. En las fórmulas químicas de los compuestos complejos, el poliedro de coordinación se representa por corchetes. Ejemplos de semejantes sustancias son  $K_4 [Fe(CN)_6]$ ,  $[K_2 HgI_4]$ , etc. Los iones que se encuentran fuera de los límites del poliedro de coordinación forman el poliedro de coordinación exterior del complejo.

La formación compleja es especialmente característica para los iones de los metales de transición. En particular, son conocidos muchos complejos para los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y los iones de los elementos del grupo VIII del sistema periódico. El número de coordinación para algunos formadores de complejos es constante. Por ejemplo, en todos los complejos de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Pt}^{4+}$  el número de coordinación es igual a 6; sin embargo, para la mayoría de los iones formadores de complejos, éste puede ser distinto, en dependencia de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones en que se forman los complejos. Por ejemplo, en los complejos de  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentran números de coordinación 4 y 6. Los números de coordinación más habituales en los complejos son 6 y 4; se conocen muy pocos complejos de coordinación mayor que 8. Entre los compuestos complejos hay compuestos acuosos (ligandos-moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ), amoniacatos (ligandos-moléculas de  $\text{NH}_3$ ), hidrocompuestos (ligandos-iones de  $\text{OH}^-$ ) y compuestos ácidos (ligandos-residuos ácidos); son conocidos también muchos compuestos de tipo combinado; esto es, pueden tener combinaciones de ligandos.

Al igual que las moléculas orgánicas, entre los compuestos complejos, se encuentra muy difundido el fenómeno de la isomería. Precisamente el estudio de la isomería de los complejos permitió por primera vez establecer su estructura espacial. Veamos brevemente los tipos de isomería de los compuestos complejos:

ISOMERIA DE IONIZACION.- Está asociado con distintas disposiciones de los iones entre los poliedros interiores y exteriores del compuesto complejo, por ejemplo:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$

ISOMERIA DE COORDINACION .- Es característico para los compuestos, en los cuales el catión, así como el anión, son complejos. Ella está condicionado por la distinta disposición de los ligandos entre los formadores de complejos. Ejemplos de estos isómeros son:



ISOMERIA ESPACIAL.- Al igual que para las moléculas orgánicas, también para los complejos son característicos los tipos de isomería relacionados con la distinta distribución espacial de las partículas. La isomería CIS - TRANS se presenta para átomos octaédricamente coordinados, mientras que para los átomos coordinados tetraédricamente, ésta no existe. En la isomería de espejo, un poliedro de coordinación de una forma es la imagen especular de otro poliedro idéntico.

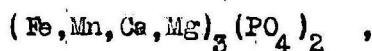
## CAPITULO II

### EL MINERAL GRAFTONITA

El fósforo pentavalente tiene un tamaño ligeramente mayor que el azufre hexavalente y, por lo tanto, forma un grupo tetraédrico con el oxígeno. En este grupo, el tetraedro  $\text{PO}_4^{3-}$ , es al igual que el tetraedro de los sulfatos, un radical independiente que no puede compartir oxígenos o dar grupos polimerizados. Todos los fosfatos están contruidos con este ión fosfato como unidad estructural fundamental. El fósforo, arsénico y vanadio pueden sustituirse mutuamente como ión central, coordinados en el grupo tetrédrico de oxígenos.

La clase mineralógica de los fosfatos, arseniats y vanadatos, integrada en su mayor parte por fosfatos, es muy numerosa, pero muchos de sus miembros son tan raros que no se mencionan en los manuales de mineralogía.

2.1 .- DESCRIPCION.- La Graftonita es un mineral fosfatado muy escaso en la naturaleza y cuya composición puede ser expresada como



donde los cationes han sido ordenados de acuerdo a su abundancia relativa con el Ca y particularmente el Mg como sus componentes menores. En estado natural el crecimiento de sus cristales se alterna con los cristales de la forma sarcopside. Este hecho hace suponer que ambos minerales, graftonita y sarcopside, resultan de la precipitación de una fase común. En efecto, posteriormente se demostró los detalles de la coherencia cristalográfica del crecimiento alternado de la mezcla de sistemas, las cua-

les en algunos casos muestran láminas alternadas de cada fase. De este modo, estas estructuras parecen crecer en condiciones supersaturadas con la dirección de crecimiento paralelo a las láminas. Otra característica importante es la solubilidad del Ca preferentemente en la graftedonita y que el Fe tiene una gran preferencia para la fase sarcopside, mientras que el Mn por la fase graftedonita.

En 1968, C. Calvo en un estudio mediante rayos X de un cristal de graftedonita, llega a la conclusión de que la composición es  $\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ca}_{1.4}\text{P}_2\text{O}_2$  y que otros cuatro compuestos presentan su estructura, tal como podemos ver en la Tabla 1. En esta Tabla se puede apreciar los parámetros de la red para aquellos sistemas que muestran la estructura graftedonita. Las mayores especies catiónicas en la graftedonita son  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  cuyos ortofosfatos pueden ser sintetizados con la estructura graftedonita. Puesto que la mayor componente de la graftedonita,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  cristaliza con esta estructura; es curioso observar la formación de la estructura sarcopside, lo que daría origen a la inestabilidad de la estructura.

Tabla 1.- Parámetros de red de compuestos con estructura graftedonita.

	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	$\beta^\circ$
$\text{CdZn}_2(\text{PO}_4)_2$	9.032(4)	11.417(5)	5.952(6)	96.8(2)
$\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$	9.056(8)	11.86(1)	6.190(8)	100.1(2)
GRAFTONITA	8.91(1)	11.581(10)	6.239(6)	98.9(1)
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	8.80(1)	11.45(2)	6.25(5)	98.3(2)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	8.8	11.5	6.25	99

En 1974, E. Mattievich y J. Danon verifican la existencia de tres sitios catiónicos en la estructura de la graftedonita sinté-



tica mediante la espectroscopia Mössbauer.

**2.2. ESTRUCTURA.**— La estructura de la grafitonita está formado por tres poliedros catiónicos enlazados por el compartimiento de átomos de oxígeno por los vértices y aristas, los cuales son contribuidos por los dos grupos tetraedrales  $PO_4^{3-}$ . Estos grupos tienen una longitud promedio del enlace P - O de 1.54 Å para P(1) y P(2). En realidad el rango de variación de estas distancias es de 1.529 Å a 1.584 Å alrededor de P(1) y de 1.524 Å a 1.576 Å alrededor de P(2); puesto que los estimados del error en estas distancias son cerca de 0.02 Å, estas diferencias probablemente no son significativos. La distribución de los ángulos O - P - O alrededor de los átomos P varían de 106° y 115° a 103° y 112° para ambos tetraedros; pero por la pequeña magnitud de los errores, la distracción de los tetraedros no es apreciable.

Los tres sitios catiónicos definidos por el número de coordinación y el poliedro de coordinación, constituyen un medio ambiente donde se encuentran los cationes. Estos medio ambientes son:

**SITIO I.**— Tiene el número de coordinación 7, los átomos de oxígeno representados por O(3') y O(1!) están dispuestas en el eje b cristalográfico. El resto de los átomos de oxígeno O(1), O(3), O(4), O(6) y O(7) se encuentran aproximadamente en un plano y tienen un ordenamiento pentagonal ligeramente distorsionado (Fig. 2). La distancia promedio de enlace ecuatorial es de 2.50 Å y son apreciablemente más largas que las longitudes de enlace axial, las cuales son de 2.25 Å y 2.23 Å. En todos los casos se supone que el  $Ca^{2+}$  ocupa estos sitios. Esta disposición de los átomos (en realidad aniones) que rodean al catión central está caracterizado



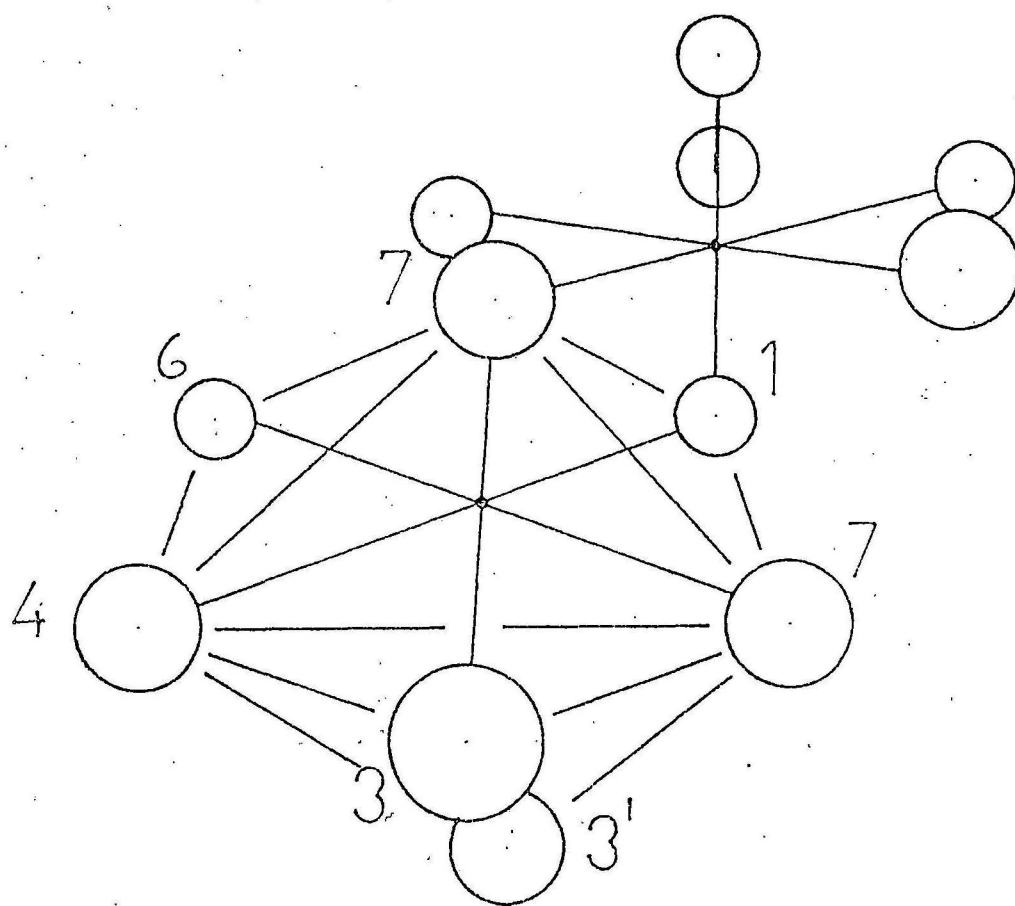
por un eje de orden 5 y un plano perpendicular al mismo. Por lo tanto, tiene simetría  $D_{5h}$ .

SITIO II.- El ordenamiento de átomos de oxígeno alrededor de los cationes están distribuidos en una pirámide de base cuadrada (Fig. 3). La longitud de enlace catión - O(7) es de  $2.04 \text{ \AA}$  mientras que los enlaces ecuatoriales varían de  $1.99 \text{ \AA}$  a  $2.39 \text{ \AA}$  con una media de  $2.16 \text{ \AA}$ ; la base de la pirámide, en realidad tiene el modelo del diamante siendo la distancia O(3) - O(8) la diagonal más corta. Estas longitudes también representan las distancias de enlace oxígeno - catión; en la cual aquellas a O(6) y O(4) son  $2.01 \text{ \AA}$  y  $1.99 \text{ \AA}$  de longitud para cada uno de ellos. El grupo que caracteriza a este sitio es el  $C_{4v}$ .

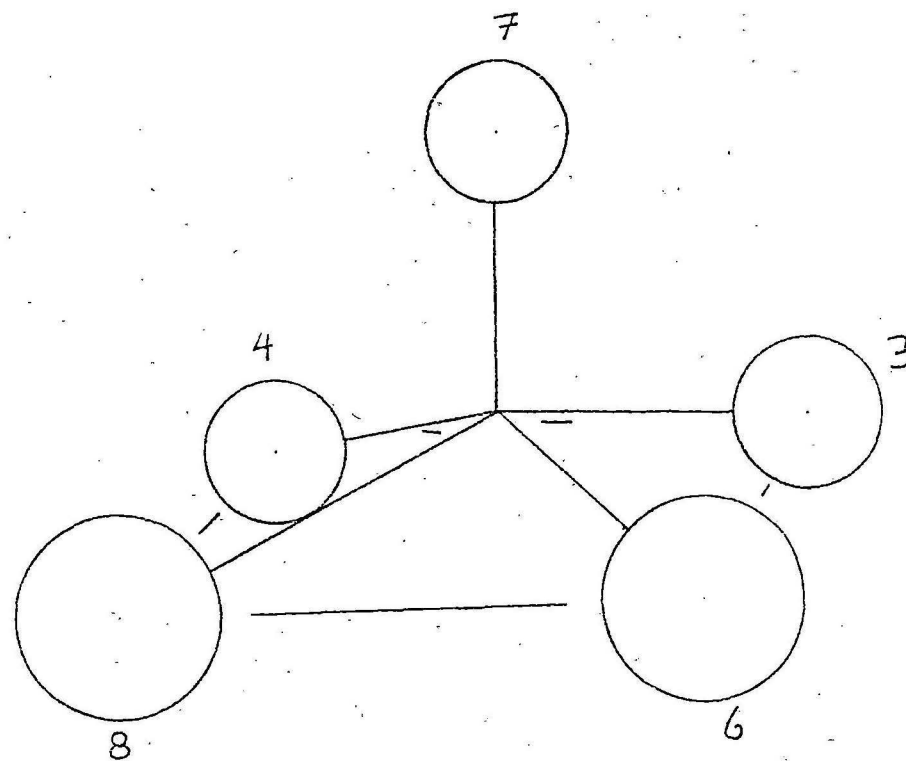
SITIO III.- Tiene un medio ambiente bipirámide trigonal (Fig. 4), formado por átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno O(5'), O(2') y O(8), tienen un promedio de  $2.08 \text{ \AA}$  en sus distancias catión - oxígeno, mientras que las longitudes de enlace axial son  $2.27 \text{ \AA}$  para O(5) y  $2.28 \text{ \AA}$  para O(2). La simetría de éste sitio catiónico tiene un plano de simetría perpendicular al eje de tercer orden, siendo este eje el de mayor orden. Por lo tanto, tiene simetría  $D_{3h}$ .

2.3.- ORBITALES HIBRIDOS.- De manera análoga a lo que se da en la descripción de la estructura electrónica del átomo, cada electrón en la estructura molecular se caracteriza por un conjunto de números cuánticos. En la molécula cada electrón posee números cuánticos determinados. La energía del electrón en el átomo depende de los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $\sigma_s$ . El número cuántico magnético  $m_l$  que determina la magnitud de la proyección del momento angular orbital sobre cualquier eje y que

Figura N° 2



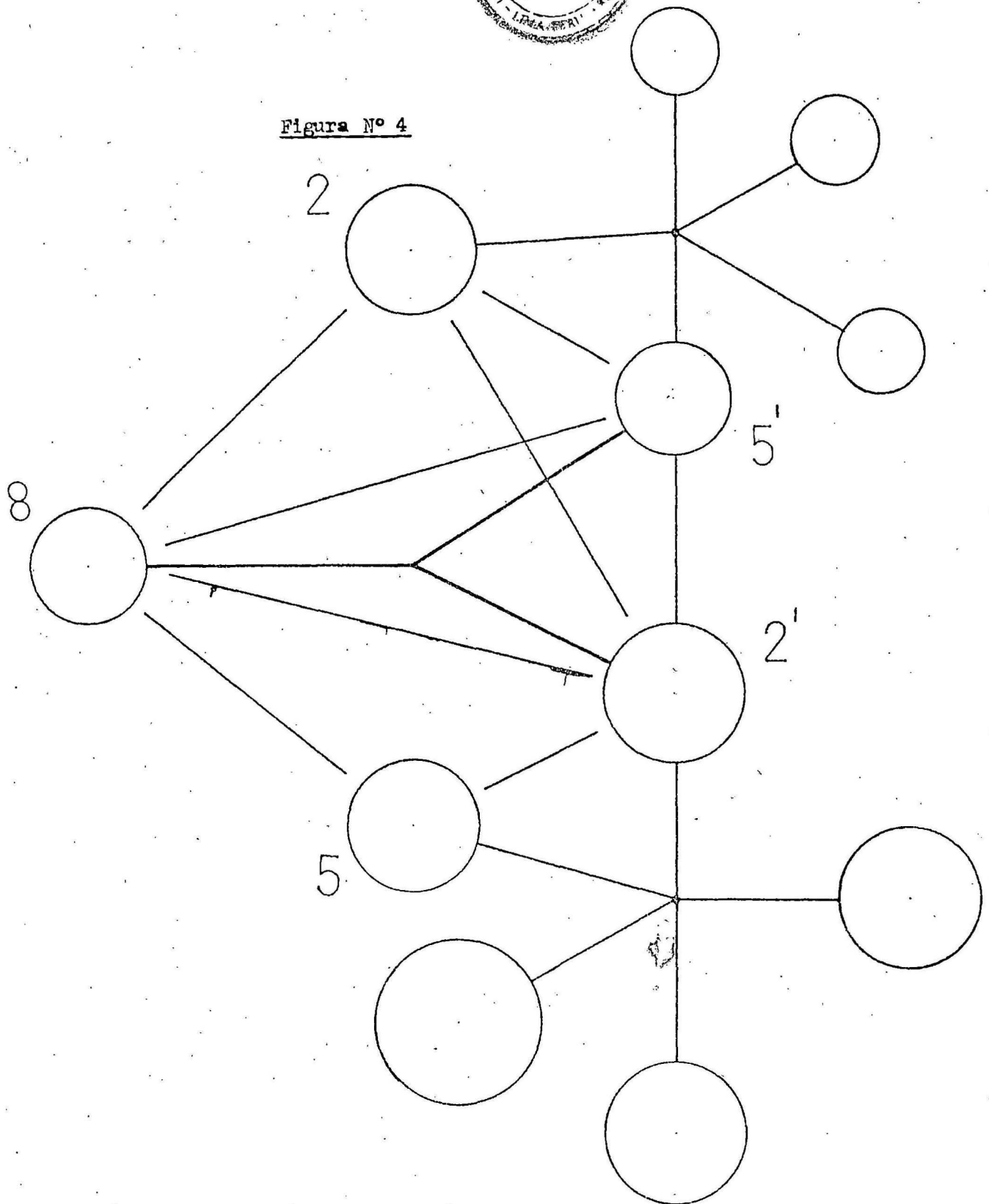
SITE I



# SITE II



Figura N° 4



SITE III

caracteriza la disposición del orbital en el espacio no influye sobre la energía del electrón en ausencia de un campo magnético externo. Esto se explica con el hecho de que en el átomo no existe ninguna dirección predominante para la orientación del orbital. Todas las posiciones del orbital son equivalentes energéticamente. La situación en la molécula es distinta. En la molécula biatómica hay una dirección que sobresale entre las otras; éste es la dirección de la línea que une los núcleos de los átomos. Por eso la energía de los orbitales electrónicos moleculares depende de su configuración espacial.

La posición del orbital molecular en el espacio se caracteriza por el número cuántico  $\lambda$ , el cual determina la magnitud de la proyección del momento angular orbital  $\Lambda$  del electrón sobre la línea que une los núcleos de los átomos en la molécula. De esta forma, por su idea física, el número cuántico molecular  $\lambda$  es análogo al número cuántico atómico  $m_l$ . Igual que  $m_l$  el número cuántico  $\lambda$  puede tomar los valores  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \Lambda$  a las cuales corresponden las letras  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  (así como las magnitudes  $l$  se representan con las letras  $s, p, d, \dots$ ). Por eso se habla de estados  $\sigma, \pi$  y  $\delta$  del electrón en la molécula.

De acuerdo con el principio de Pauli en un orbital  $\sigma$  pueden encontrarse dos electrones con distintos espines. En cada uno de los orbitales  $\pi$  y  $\delta$  puede encontrarse cuatro electrones; a diferencia del orbital  $\sigma$ , para el cual puede existir solo un valor de  $\lambda=0$ , aquí son posibles dos valores de  $\lambda$ : negativo y positivo; a cada uno de ellos pueden corresponder dos valores del espín.

En la teoría de los compuestos complejos, se tiene en cuenta las particularidades de la simetría de los orbitales atómicos (OA). El hecho es que no todos los orbitales atómicos, incluso los que poseen cercanas energías, van a componer el orbital molecular (OM) o el enlace químico. Además de la cercanía de las energías del OA, es necesario que ellos tengan igual simetría. Por este motivo los OA que poseen diferente simetría, no pueden formar parte de un mismo OM. Esto simplifica considerablemente las expresiones para las funciones de onda del OM en los compuestos complejos.

Las funciones de onda del orbital molecular  $\Psi_{OM}$  en el complejo representa una combinación lineal, formado por el orbital del átomo central  $\Psi_{Me}$  y por la combinación lineal de determinados orbitales de los ligandos  $\sum C_L \varphi_L$ , llamado orbital de grupo de los ligandos. Por tanto :

$$\Psi_{OM} = \alpha \Psi_{Me} \mp \beta \sum C_L \varphi_L$$

donde  $\alpha, \beta$  y  $C_L$  son constantes que pueden hallarse por el método de variación. El signo "más" corresponde al orbital fijador, el "menos" al separador.

En los compuestos complejos,  $\sigma_L$ , representa los orbitales de los ligandos que se cruzan con los orbitales del átomo central según el tipo  $\sigma$ , o sea. Los situados a lo largo de la línea que une al ligando con el átomo central. La combinación de los orbitales  $\sigma_L$ , constituye la base de las representaciones para los grupos de simetría al que pertenece una molécula  $A.(B,C,...)_n$ . Así tenemos que para la molécula  $AB_5$  son característicos las estructuras bipirámide trigonal y pirámide tetragonal. La primera estructura pertenece al gru

po  $D_{3h}$ , en donde los cinco orbitales  $\sigma$  constituyen la base de la representación con los siguientes caracteres:

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	(II.1)
$\Gamma_{B.T.}$	5	2	1	3	0	3	

La segunda estructura, también muy común para la molécula  $AB_5$ , pertenece al grupo  $C_{4v}$  y la base de la representación tienen los caracteres siguientes:

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	(II.2)
$\Gamma_{P.T.}$	5	1	1	3	1	

Del mismo modo, para una molécula del tipo  $AB_6$  de coordinación octaédrica y que pertenece al grupo  $O_h$ , los orbitales  $\sigma$  forman una base con los caracteres:

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	1	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	(II.3)
$\Gamma_{Octa}$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	

## C A P I T U L O      I I I

### I N T E R A C C I O N E S      F U N D A M E N T A L E S

Algunos espectros atómicos muestran una estructura fina en las líneas más fina que la estructura de los multipletes ordinarios en el rango de  $0.1$  a  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ . Este es conocido usualmente como estructura hiperfina. De acuerdo a Pauli, está asociado con los números cuánticos que especifican un grado de libertad, lo cual viene a ser el momentum angular del núcleo. De este modo la interacción de estructura hiperfina, que es lo que vamos a ver a continuación, se debe al tamaño finito y estructura interna del núcleo que se ve afectado por la perturbación de campos electromagnéticos extranucleares.

3.1.- PROPIEDADES NUCLEARES.- Los protones y neutrones tienen un momentum angular intrínseco de  $\pm \hbar/2$  paralelo a la dirección de cuantización. No es sorprendente entonces que los nucleidos posean momentum angular resultante de la contribución de los momentos angulares intrínsecos y orbitales de los nucleones que lo constituyen. El espín nuclear expresado en unidades de  $\hbar$ , es un entero ó semi-entero denotado por  $I$ , y  $(2I+1)$  es la degeneración espacial del estado nuclear. El vector  $\vec{I}$  multiplicado por  $\hbar$  es el operador de momentum angular para el núcleo y su componente  $Z$ , considerando el eje  $Z$  como el eje principal de cuantización.  $I_z$  está cuantizado y puede tomar  $(2I+1)$  valores por lo que puede tener  $(2I+1)$  estados, cada uno asociado a un valor de  $I_z$ , designado por  $m_I$  con valores;  $I, I-1, \dots, -I$ . Por ejemplo, si un núcleo tiene un espín  $I$  igual a





$1/2$ , hay solamente dos valores posibles de  $m_I$ ,  $+1/2$  y  $-1/2$ ; si un núcleo tiene un espín  $I$  igual a  $3/2$ , hay cuatro valores posibles de  $m_I$ ,  $+3/2$ ,  $+1/2$ ,  $-1/2$  y  $-3/2$ . En algunas situaciones, estos estados a pesar de tener diferentes  $m_I$  tendrán la misma energía (son degenerados); mientras que en otros casos, las fuerzas extranucleares interactúan con el núcleo para remover la degeneración de los  $(2I+1)$  niveles.

Los nucleidos con  $I$  diferente de cero poseen un momento magnético. El momento magnético de un sistema puede ser definido en forma general como

$$\mu = \left. \frac{\partial W_B}{\partial B} \right|_{B=0} \quad (\text{III.1})$$

donde  $W_B$  es la energía de interacción del sistema con un campo magnético  $B$  externamente aplicado. La definición es algo arbitraria y esto es porque un campo suficientemente grande cambiará el sistema, afectando de este modo la interpretación de cualquier momento definido. Sin embargo; para el sistema nuclear la interacción magnética externa es totalmente despreciable comparado a la diferencia de energía de los estados nucleares, por lo tanto los elementos diagonales de la matriz de la energía de interacción externa puede ser dada como

$$W = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} \quad (\text{III.2})$$

donde

$$\vec{\mu}_I = g_N \beta_N \vec{I} \quad (\text{III.3})$$

aquí  $g_N$  es el factor de Landé nuclear y  $\beta_N$  el magnetón de Bohr. Si el medio ambiente impone un campo permanente  $B$ , hay una interacción entre el campo y el momento magnético  $\mu_I$  de suerte que los  $(2I+1)$  niveles de energía poseen energías dadas por :

$$E_{m_I} = -g_N \beta_N H' m_I, \quad m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (III.4)$$

donde  $H'$  es el campo magnético que el núcleo "ve", en general diferente que el campo aplicado  $B$ . La principal contribución al campo magnético, en este caso es el campo producido por el momentum angular orbital del ión  $Fe^{2+}$ ; cuyo Hamiltoniano expresado en términos de la coordenada radial de los electrones  $3d$  ( $r_{3d}$ ) y el magneton de Bohr  $\mu_B$  se escribe como

$$2\mu_B \langle r_{3d}^{-3} \rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (III.5)$$

donde  $\langle \vec{L} \rangle$  es diferente de cero por debajo de la temperatura de Neel (aproximadamente  $35^\circ K$ ), a causa de los efectos combinados de la interacción de intercambio y acoplamiento espín - órbita. Si la interacción de intercambio entre los iones es tal que favorece el alineamiento antiparalelo del espín electrónico se tiene una tendencia hacia un ordenamiento a bajas temperaturas en la cual los espines hacia arriba y hacia abajo se alternan en la estructura, sin una magnetización macroscópica neta: este fenómeno se llama antiferromagnetismo.

Por argumentos basados sobre la conservación de la paridad se demuestra que todos los momentos electromagnéticos pares son eléctricos y todos los momentos impares son magnéticos. Por lo tanto, el momento cuadrupolar tiene un origen puramente eléctrico. Este momento puede entenderse como originado por una distribución elipsoidal de carga positiva en el núcleo. Los núcleos atómicos tienen momentos cuadrupolares eléctricos, cuyo valor y signo reflejan la naturaleza de las fuerzas entre neutrones y protones. El momento cuadrupolar nuclear se



define como:

$$Q = \frac{1}{e} \int (3 \cos^2 \theta - 1) \rho_N r^2 d\tau \quad (\text{III.6})$$

donde  $\rho_N$  es la densidad de carga nuclear para el estado  $m_I = 1$ ,  $\theta$  es el ángulo que forma el vector de posición  $\vec{r}$  dentro del volumen nuclear con el eje de simetría, y  $e$  es la unidad de carga protónica. Es necesario hacer notar que esta definición es para un estado cuántico particular.

El factor  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  es sensible a los cambios en el modelo de la distribución de carga. Si  $Q = 0$ , la distribución es esférica; si  $Q > 0$ , prolato o semejante a una pelota de rugby; y si  $Q < 0$ , es oblato o semejante a una lenteja. Para el  $\text{Fe}^{2+}$ , el estimado de  $Q$  supone que el ión se encuentra esencialmente libre, esto es en el estado  $3d^6 5D$ , e ignora los efectos del medio ambiente cristalino y se limita a la interacción cuadrupolar. De este modo, si

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5.084 \quad (\text{en unidades atómicas}) \quad (\text{III.7})$$

entonces

$$Q = 0.1 \text{ barns} \quad (\text{III.8})$$

Para el estado  $I = 3/2$  del  $\text{Fe}^{57}$ .

Quando la distribución de carga nuclear está situada en un potencial externo  $V(\vec{r})$  creado por una distribución de electrones, da origen a la interacción hiperfina eléctrica y la energía electrostática total resultante de esta interacción es

$$W_E = \int \rho_N V(\vec{r}) d\tau \quad (\text{III.9})$$

donde

$$V(\vec{r}) = -\frac{2}{3} \pi \rho_E(0) r^2 + \sum_{l,m} r^l V_{l,m}^* C_{l,m}(\theta, \varphi), \quad l \geq 2 \quad (\text{III.10})$$

Puesto que,  $V(\vec{r})$  es el desarrollo multipolar del potencial eléctrico, las

contribuciones a la energía total  $W_E$  estarán dadas por las energías parciales debidos a la interacción monopolar ( $l=0$ ), interacción cuadrupolar ( $l=2$ ), más energías debidos a interacciones de orden superior que no son apreciables.

3.2.-INTERACCION CUADRUPOLEAR ELECTRICA ESTATICA.- El Hamiltoniano que describe la interacción de un gradiente electrostático con el momento cuadrupolar eléctrico de un estado nuclear está dado por:

$$H_Q = \frac{4}{5} \pi T^{(2)} V^{(2)} = \frac{4}{5} \pi \sum_q (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad (\text{III.11})$$

donde  $T^{(2)}$  es el operador tensorial de segundo orden del momento cuadrupolar nuclear con las componentes

$$T_q^{(2)} = \sum_p e_p r_p^2 Y_2^q(\theta_p, \varphi_p) \quad (\text{III.12})$$

y donde  $e_p$  son las cargas puntuales en los núcleos en las posiciones  $(r_p, \theta_p, \varphi_p)$ .  $V^{(2)}$  es el operador tensorial del gradiente de campo externo clásico; si el campo electrostático es causado por cargas puntuales  $e_c$ , en este caso los electrones d, en las posiciones  $(r_c, \theta_c, \varphi_c)$  con respecto al centro nuclear, las componentes esféricas del tensor de campo  $V^{(2)}$  están dados por

$$V_q^{(2)} = \sum_c \frac{e_c}{r_c^3} Y_2^q(\theta_c, \varphi_c) \quad (\text{III.13})$$

o en términos de los gradientes cartesianos  $V_{x'x'}$ ,  $V_{x'y'}$ , ..., etc. en un sistema de coordenadas arbitrarias  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$ .

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{Z'Z'}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (V_{X'Z'} \pm i V_{Y'Z'})$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (V_{X'X'} - V_{Y'Y'} \pm 2i V_{X'Y'}) \quad (\text{III.14})$$

Es siempre posible elegir un sistema de coordenadas X, Y, Z (ejes principales del sistema) de suerte que las derivadas cruzadas del potencial desaparezcan :

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0$$

(III.15)

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \eta V_{zz}$$

donde se ha introducido el parámetro de asimetría  $\eta$  del campo eléctrico definido como

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (III.16)$$

Es conveniente elegir el sistema de ejes principales de modo que

$$|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$$

éste restringe a  $\eta$ , tomar los valores  $0 < \eta < 1$ . Como consecuencia de la ecuación de Poisson  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , el tensor gradiente de campo  $V^{(2)}$  está, entonces, determinado por los dos parámetros  $V_{zz}$  y  $\eta$ . Si el campo es axialmente simétrico con respecto al eje Z,  $\eta = 0$ , el tensor  $V^{(2)}$  está dado por  $V_{zz}$ . En lo que sigue suponemos simetría axial, de este modo  $V_{\pm 2}^{(2)} = V_{\pm 1}^{(2)} = 0$  y  $V_0^{(2)} = \sqrt{\frac{5\pi}{2}} V_{zz}$ . El Hamiltoniano de interacción entonces es

$$H_Q = \sqrt{\frac{\pi}{5}} T_0^{(2)} V_{zz} \quad (III.17)$$

los elementos de matriz de este Hamiltoniano en la representación  $m_I$  se obtienen por aplicación del teorema de Wigner - Eckart

$$\langle I m | H_Q | I m' \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{5}} V_{zz} \langle I m | T_0^{(2)} | I m' \rangle \quad (III.18)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{5}} V_{zz} (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle I || T^{(2)} || I \rangle$$

puesto que el símbolo 3-j en esta ecuación se hace cero para  $m \neq m'$ , la matriz  $H_Q$  es diagonal. Por otro lado la definición convencional del momento cuadrupolar  $Q$  es

$$eQ = \langle I I | \sum_p e_p (3z_p^2 - r_p^2) | I I \rangle \quad (\text{III.19})$$

o, si utilizamos la definición de  $\eta_q^{(2)}$

$$eQ = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I I | T_0^{(2)} | I I \rangle \quad (\text{III.20})$$

Aplicando el teorema de Wigner - Eckart a (III.20) se tiene

$$eQ = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || T^{(2)} || I \rangle \quad (\text{III.21})$$

y después de evaluar los símbolos 3-j, podemos escribir para los elementos de matriz de la interacción cuadrupolar como

$$\langle I m | H_Q | I m \rangle = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQ V_{zz} \quad (\text{III.22})$$

Para el  $\text{Fe}^{57}$  con espín 3/2, la matriz de interacción cuadrupolar está dado por:

$$H_Q = \begin{pmatrix} \frac{eQ V_{zz}}{4} & & & \\ & -\frac{eQ V_{zz}}{4} & & \\ & & -\frac{eQ V_{zz}}{4} & \\ & & & \frac{eQ V_{zz}}{4} \end{pmatrix} \quad (\text{III.23})$$

Los posibles niveles de energía son

$$E_{\pm 3/2} = \frac{1}{4} eQ V_{zz} \quad (\text{III.24})$$

$$E_{\pm 1/2} = -\frac{1}{4} e Q V_{zz} \quad (\text{III.25})$$

El correspondiente desdoblamiento cuadrupolar está dado por la diferencia de (III.24) y (III.25) cuyo resultado es

$$E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2} = \Delta E = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \quad (\text{III.26})$$

3.3.-INTERACCION MONOPOLAR ELECTRICA.- Si consideramos el primer término de la expresión (III.10) que corresponde a la contribución del multipolo  $l=0$ , donde  $\rho_E(\omega)$  es la densidad de carga electrónica en el interior del núcleo, tenemos que la energía de la interacción será:

$$E = -\frac{2\pi}{3} \rho_E(\omega) \int_0^\infty \rho_N r^2 dv \quad (\text{III.27})$$

donde  $\rho_N$  representa la distribución espacial de la carga nuclear; es decir la densidad de los protones del núcleo, que constituye la medida más importante del tamaño nuclear. Esto se debe no sólo al hecho de que dicha distribución se puede determinar con la máxima precisión, sino también a que debido a la fuerte atracción entre neutrones y protones, debe estar estrechamente relacionado con la distribución total de nucleones. El radio cuadrático medio de la distribución viene dado por

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int_0^\infty \rho_N r^2 dv \quad (\text{III.28})$$

con esta definición la expresión (III.27) toma la forma

$$E = -\frac{2\pi}{3} \rho_E(\omega) Ze \langle r^2 \rangle \quad (\text{III.29})$$

Si se conoce  $\langle r^2 \rangle$ , el valor del radio de la distribución de carga -



equivalente, uniforme y esférica, puede evaluar mediante la ecuación

$$R' = \sqrt{\frac{5}{3}} (\langle r^2 \rangle)^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

Reemplazando este valor en la ecuación (III.29) tendremos

$$E = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 R'^2 \quad (\text{III.31})$$

donde hemos considerado  $\rho_e(0) = -e |\psi(0)|^2$ , siendo  $|\psi(0)|^2$  la densidad electrónica en el núcleo. Como solo es posible observar diferencias de energías tendremos que considerar las energías para el estado fundamental y el estado excitado, luego:

$$E_g = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 R_g^2 \quad (\text{III.32})$$

$$E_{ex} = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 R_{ex}^2 \quad (\text{III.33})$$

La diferencia será

$$E_{ex} - E_g = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_g^2) \quad (\text{III.34})$$

que se puede escribir como:

$$\Delta E = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 R_g^2 \frac{\Delta R}{R_g} \quad (\text{III.35})$$

Como  $R$  es un radio promedio entonces  $R = \frac{1}{2} (R_{ex} + R_g)$  y aproximadamente es igual a  $R_g$ ; luego

$$\Delta E = -\frac{4\pi}{5} Z e^2 (\Delta R/R) |\psi(0)|^2 \quad (\text{III.36})$$

En la aproximación no relativista, el corrimiento iso



mérico tal como se mide en experimentos Mössbauer esté relacionado a la densidad electrónica  $s$  en el núcleo por la expresión:

$$\Delta E = -\frac{4\pi}{5} Z e^2 (\Delta R/R) [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_e(0)|^2] \quad (III.37)$$

donde  $Z$  es el número atómico,  $\Delta R/R$ , es la fracción de cambio en el radio nuclear de los estados fundamental e isomérico;  $|\psi_a(0)|^2$ ,  $|\psi_e(0)|^2$  son las densidades de electrones  $s$  en el núcleo para el absorbente y el emisor, respectivamente.

## C A P I T U L O      I V

### E S P E C T R O S C O P I A      M O S S B A U E R

Una técnica que nos permite observar las interacciones hiperfinas es la espectroscopia Mössbauer; que se basa en la emisión y absorción resonante de los rayos gamma, particularmente de los rayos emitidos por el nucleido  $\text{Fe}^{57}$ . Como toda técnica espectroscópica por absorción, la espectroscopia Mössbauer emplea una fuente, un absorbente y un detector de fotones. Sumado a ellos, utiliza también un dispositivo que modula la energía del rayo gamma, por efecto Doppler, en una cantidad  $(E_0 / C)V$ ; donde  $E_0$ , es la energía de la radiación,  $C$  es la velocidad de la luz y  $V$  la velocidad de la fuente. Puesto que los rayos gamma pueden ser resonantemente absorbidos por nucleidos en el absorbente, en una gráfica del número de fotones transmitidos versus la energía del fotón, puede observarse uno o más picos a energías donde ocurre la absorción resonante. Para interpretar los espectros correspondientes a los sitios catiónicos se efectúa el análisis de datos en base a un modelo teórico cuyos parámetros hiperfinos se determinan por técnicas de regresión no lineal, para lo cual se utilizan métodos computacionales.

4.1.- F U N D A M E N T O.- Un núcleo en estado de excitación normalmente libera la energía de excitación por emisión de radiación electromagnética ó rayos gamma. En lo que sigue, supondremos que el sistema mate

rial emisor está inicialmente en reposo y despreciaremos el movimiento de retroceso final del sistema material. La emisión de radiación se puede explicar como la interacción del campo de radiación electromagnética libre con los nucleones, cuyo Hamiltoniano total podemos escribir como:

$$H = H_0 + H_1 \quad (IV.1)$$

donde  $H_0$  denota el Hamiltoniano formado por los Hamiltonianos del campo y de la parte material,  $H_1$  corresponde al Hamiltoniano de interacción entre los nucleones y el campo de radiación que se supone pequeña y analizable mediante la teoría de perturbaciones. Debiendo conservarse la energía en el proceso, es evidente que para que la transición de un estado inicial  $i$  a otro estado  $f$  de más baja energía pueda tener lugar se debe cumplir que

$$E_i - E_f = h\nu = E_0 \quad (IV.2)$$

donde  $E_i$  es la energía del estado inicial,  $E_f$  es la energía del estado final y  $E_0$  es la energía de la radiación. En realidad, el estado inicial cuya desintegración estudiamos, no tiene una energía bien definida, de acuerdo con el principio de indeterminación. A la anchura  $\Delta E_i$  de esta energía contribuye el propio proceso aquí considerado. La probabilidad de emisión  $\Gamma_{i \rightarrow f}$ , por unidad de tiempo, de un fotón de energía  $E_0$  en la transición de  $i$  a  $f$ , viene dada por

$$\Gamma = 2\pi |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 \rho(E) \quad (IV.3)$$

donde se ha tenido en cuenta que la densidad de estados finales es  $\rho(E)$  y  $\Gamma$  es una constante que definiremos como el ancho natural de línea de la emisión espontánea. De la expresión (IV.3) se puede tener

$$|\langle f | H_1 | i \rangle|^2 = \frac{\Gamma}{2\pi \rho(E)} \quad (\text{IV.4})$$

La expresión (IV.3) se cumple para  $E_f \approx E_i$  y  $\Delta E_i$  es generalmente comparable en magnitud a  $E_i$  mismo. Si éste es así,  $\hbar / \Delta E_i$  es un tiempo muy corto y hay un rango considerable tal que  $t \gg \hbar / \Delta E_i$ , sin embargo, el estado inicial  $i$  no se agota apreciablemente. Para un tiempo  $t \gg \hbar / \Gamma$ , la probabilidad de que el sistema ha decaído al estado final después de un tiempo muy largo comparado con la vida media  $\tau$  es

$$|C_f(+\infty)|^2 = \frac{|\langle f | H_1 | i \rangle|^2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (\text{IV.5})$$

Reemplazando (IV.3) en (IV.5) tendremos la probabilidad de emisión de un rayo gamma

$$|C_f(+\infty)|^2 = \frac{\Gamma}{2\pi \rho(E)} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (\text{IV.6})$$

que exhibe el típico comportamiento de la curva de resonancia con un pico centrado en  $E_0$  y un ancho igual a  $\Gamma$ . Por lo tanto, el promedio de pérdida de energía del sistema emisor será

$$\phi = h\nu \rho(E) \int |C_f(+\infty)|^2 d\Omega \quad (\text{IV.7})$$

de donde

$$\phi = \frac{\phi_0}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (\text{IV.8})$$

con  $\phi_0 = h\nu$  .

En realidad estamos interesados en la probabilidad de emisión de un rayo gamma de momentum  $\vec{p}$  por un único núcleo de un sistema sólido interactuante tal que el núcleo efectúa una transición de un estado  $i$  a un estado  $f$  y al mismo tiempo el sistema interactuante realiza una transición de un estado digamos  $|n_0\rangle$  a un estado  $|n\rangle$  . Puesto que la interacción dentro de un núcleo es mucho más fuerte que entre dos nucleidos, la función de onda total puede ser escrito como un producto de funciones de ondas, uno de los cuales depende solamente de las coordenadas de los nucleones con respecto a los centros de masas de sus respectivos nucleidos. Los elementos de matriz correspondiente a la emisión de un fotón puede ser escrito como  $\langle i | H_1 | n_0 \rangle$  donde  $H_1$  representa la interacción entre el campo radiante y el núcleo: y está definido como:

$$H_1 = \exp(i\vec{p} \cdot \vec{R}_a / \hbar) \sum C a_{\vec{p}} \exp[i\vec{p} \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_a) / \hbar] \quad (\text{IV.9})$$

donde  $C$  es una constante que depende de  $\vec{p}$ ,  $a_{\vec{p}}$  es el operador de aniquilación para un fotón con momentum  $\vec{p}$ ,  $\vec{r}_i$  es la coordenada de un nucleón del núcleo  $a$ , y  $\vec{R}_a$  es la coordenada del centro de masa del núcleo. El operador de interacción  $H_1$  es, de este modo, un producto de dos términos, uno de los cuales depende solamente de las coordenadas de los nucleones con respecto a su centro de masa y los otros dependen únicamente de las coordenadas de los centros de masas. Por lo tanto, los elementos de matriz están dados por:

$$\langle i | \sum C a_{\vec{p}} \exp[i\vec{p} \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_a) / \hbar] | f \rangle \langle n | \exp(i\vec{p} \cdot \vec{R}_a / \hbar) | n_0 \rangle \quad (\text{IV.10})$$

donde el primer término del producto corresponde al cambio en el estado interno de los núcleos y el segundo término en (IV.10) corresponde a un cambio en el estado de los movimientos colectivos de los centros de masa. Sin embargo, deseamos conocer la probabilidad relativa de aquellos eventos en los cuales no hay emisión de fonones y por lo tanto, el estado de la red no cambia; esta situación está dada por:

$$P(n_0, n_0) = |\langle n_0 | \exp(i \vec{p} \cdot \vec{R}_a / \hbar) | n_0 \rangle|^2 \quad (\text{IV.11})$$

Puesto que  $\vec{R}_a = \vec{X}(l) + \vec{u}(l)$ , donde  $\vec{X}(l)$  es el vector posición de la posición de equilibrio del  $l$ -ésimo átomo y es una constante,  $\vec{u}(l)$  es el desplazamiento de éste átomo de su posición de equilibrio; el problema se reduce entonces, a considerar el promedio térmico de  $\exp(i \vec{p} \cdot \vec{u}(l) / \hbar)$ . La fracción de eventos resonantes  $f$  estará dado por

$$f = |\langle \exp(i \vec{p} \cdot \vec{u}(l) / \hbar) \rangle|^2 \quad (\text{IV.12})$$

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la expresión (IV.8) puede reescribirse como:

$$\phi(\epsilon) = \frac{f \phi_0}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_0^F + S)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (\text{IV.13})$$

con  $S = (E_0/C) v$ .

En forma análoga, la absorción de un rayo gamma por un nucleido absorbente se puede describir por la sección eficaz de absorción resonante máxima dada por

$$\sigma_0 = 2\pi \chi^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{IV.14})$$



donde  $I_e, I_g$  son los espines de los estados excitado y fundamental respectivamente,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación y  $\alpha$  es el coeficiente de conversión interna. Sin embargo, solamente una fracción  $f'$  de esta sección eficaz es útil para la absorción resonante de radiación emitida sin rechazo. Por lo tanto la sección eficaz por átomo será:

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 f'}{(E - E_0^A)^2 + \frac{\Gamma'^2}{4}} \quad (IV.15)$$

Es necesario hacer notar que  $\sigma_0$  está dado aquí para una sola línea. Si la interacción hiperfina desdobra los niveles, entonces será necesario considerar varias líneas cuya intensidad total viene dado por (IV.15). La sección eficaz de absorción gamma total se encuentra sumando a la parte resonante las secciones eficaces de los procesos no resonantes tales como el efecto fotoeléctrico y efecto Compton.

Si el flujo radiante  $\phi(E)$  incide en una capa absorbente homogénea de grosor  $t$ , con  $N_M$  átomos resonantes y de sección eficaz  $\sigma(E)$ ; el flujo  $\phi(s)$  que emana de ella estará atenuada por el factor  $\exp(-n_M t \sigma(E))$ . Esto es:

$$\phi(s) = \int_0^\infty \phi(E) e^{-n_M t \sigma(E)} dE \quad (IV.16)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (IV.13) y (IV.15), la expresión (IV.16) toma la forma

$$\phi(s) = \frac{f' \phi_0}{\pi \frac{\Gamma}{2}} \int \frac{\Gamma/2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_0^F + s)^2} e^{-\left(n_M t \frac{\sigma_0 f'}{(E - E_0^A)^2 + \frac{\Gamma'^2}{4}}\right)} dE \quad (IV.17)$$

esta ecuación puede evaluarse mediante métodos numéricos, sin embargo, se

puede encontrar una relación bien sencilla si se supone que el absorbente es ópticamente delgado y además el ancho de línea tanto en la fuente como en el absorbedor son iguales ( $\Gamma = \Gamma'$ ). Bajo estas condiciones (IV.17) se transforma en

$$\frac{\phi(s)}{\phi_0} = 1 - \frac{\pi_M t \sigma_0 \Gamma}{2} \left[ \frac{1}{\left( \frac{E_0^F + S - E_0^A}{\Gamma} \right)^2 + 1} \right] \quad (\text{IV.18})$$

4.2.- OBTENCION DE DATOS.- Los datos que se obtienen en el laboratorio de espectroscopía Mössbauer del Departamento Académico de Física de la UNMSM son proporcionados por un espectrómetro de aceleración constante que utiliza una fuente radioactiva de  $\text{Co}^{57}$  contenida en una matriz de paladio. Este isótopo decae por captura electrónica en el isótopo  $\text{Fe}^{57}$  que emite rayos gamma de 126 Kev, 14.4 Kev y rayos X característicos. Para fines de espectroscopía Mössbauer cabe mencionar que una fracción  $f_E$  de los rayos gamma de 14.4 Kev son emitidos en procesos sin rechazo y con una distribución espectral de forma Lorentziana con ancho de línea  $\Gamma_E$ . La energía de esta radiación es modulada utilizando un transductor; aprovechando el efecto Doppler. Esta radiación así obtenida incide sobre el absorbente y la radiación transmitida es detectada por un contador proporcional donde son transformados en pulsos eléctricos para luego ser digitalizados y almacenados en un analizador multicanal de 400 canales. Para reducir el conteo del detector producido por radiación gamma y X con energías diferentes a 14.4 Kev, los pulsos son procesados en un analizador que discrimina contra dicha radiación.

En un sistema típico que emplea un analizador multi-



canal como el dispositivo de almacenamiento de datos, puede extraerse de una porción direccionada del analizador multicanal una onda cuadrada que debería tener sus extremos principales en los canales 0 y 200. Esta forma de onda es integrada para dar una onda diente de sierra simétrico, listo para ser enviado al amplificador del vibrador. Un transductor hace que el vibrador tenga siempre un movimiento similar a esta forma de onda mediante un circuito de realimentación. La amplitud de la onda diente de sierra determina la velocidad máxima del vibrador donde se encuentra la fuente de radiación, mientras que el vibrador está barriendo continuamente éste rango de velocidad, simultáneamente el analizador multicanal está barriendo los 400 canales con tiempo de estada típico de 100 microsegundos. Los dos barridos mencionados están automáticamente sincronizados de modo que los rayos gamma de una velocidad dada son almacenados siempre en un mismo canal del analizador multicanal. Con esta forma de onda simétrica, se obtiene dos espectros especulares por la naturaleza del diente de sierra; a su vez la velocidad cambiará de más a menos y de menos a más durante un ciclo.

Puesto que a cada canal le corresponde siempre un igual incremento de velocidad y el tiempo de estada por canal son iguales, el espectro continuo de la fuente tiene un modelo, próximo a una recta. La forma será lineal solamente cuando no se mueve el absorbedor. Si la fuente se desplaza la forma lineal está distorsionada, tomando la forma parabólica, debido a las pequeñas diferencias en la razón de conteo para las diferentes posiciones de la fuente. Sin embargo, si el movimiento de la fuente es muy pequeño en comparación a la distancia fuen

te - absorbedor tal como es frecuente para el  $\text{Fe}^{57}$ , entonces cualquier efecto parabólico es extremadamente pequeño.

El espectro de absorción ó las depresiones en la forma del espectro continuo de la fuente, se observa cuando la disminución de la intensidad de la radiación debido a la absorción de la muestra es superior al aporte de la reemisión de los núcleos absorbentes. Estas depresiones tienen la forma Lorentziana y en el caso de que los núcleos  $\text{Fe}^{57}$  se encuentran en un mismo medio ambiente, tanto en la fuente como en el absorbedor, las curvas de absorción están centrados en los canales 101 y 301 que corresponden a los ceros de las velocidades. Cuando los núcleos de  $\text{Fe}^{57}$  se encuentran en un medio ambiente de la fuente distinto al del absorbedor, el número de espectros de absorción aumentan y presentan un corrimiento con respecto a los canales 101 y 301; este aumento, depende de la naturaleza de la muestra ya que el medio ambiente de la fuente es de un material prefijado tal como el paladio en cuya red cristalina se encuentran los  $\text{Fe}^{57}$ ; luego éstos espectros no presentan la forma Lorentziana por ser el resultado de la superposición de muchas bandas de absorción.

Finalmente habría que preguntarse. ¿Cuán grande será el conteo de un espectro y cuando diremos que un espectro es satisfactorio?. En respuesta a esta interrogante diremos que la desviación standard  $\sigma_{NC}$  del conteo en un canal  $NC$ , es igual a  $\sqrt{NC}$  el cual mide la fluctuación estadística en el conteo. Por lo tanto, cuanto mayor sea el conteo menor será la fluctuación estadística relativa  $\sigma_{NC}/NC = 1/NC$ . Es obvio que la calidad espectral mejora cuando el número de cuentas au-

menta. Por ejemplo, si se registran  $10^6$  cuentas en la forma lineal del continuo la desviación standard es aproximadamente 1000 ó la fracción de la desviación standard relativa al conteo del continuo es 0.1 %.

4.3 MINIMOS CUADRADOS.- Si se utiliza un analizador multicanal de 400 canales, el espectro observado consiste de 400 números que definen una envolvente. El problema, de este modo, consiste en encontrar las posiciones, anchos e intensidades de un número de Lorentzianas las que superpuestas, dan el mejor ajuste de la envolvente observada.

El método iterativo de mínimos cuadrados de Gauss resuelve problemas complejos de mínimos cuadrados. Este método brevemente es como sigue: Tenemos una función de la forma

$$Y_i = F(x_i, p_1, p_2, \dots, p_m) \quad (\text{IV.19})$$

donde  $x_i$  es una variable independiente y los  $p_m$  son parámetros a ser determinados; se tiene también, un conjunto de  $n$  observaciones ( $Y_{ei}, x_i$ ) con  $n > m$ .

Sea  $p_{m0}$  un estado inicial del  $m$ -ésimo parámetro y haciendo la expansión de (IV.19) en la serie de Taylor alrededor de los puntos ( $p_{10}, p_{20}, \dots, p_{m0}$ ): entonces, la función toma la forma

$$Y'_i = F(x_i, p_{10}, p_{20}, \dots, p_{m0}) + (\partial F / \partial p_1)(p_1 - p_{10}) + (\partial F / \partial p_m)(p_m - p_{m0}) + \text{términos de orden más altos.} \quad (\text{IV.20})$$

Ignorando los términos de ordenes más altos; la sustitución de  $\Delta p_j = (p_j - p_{j0})$ , nos permite escribir a (IV.20) como:

$$Y'_i = F(x_i, p_{10}, \dots, p_{m0}) + (\partial F / \partial p_1) \Delta p_1 + \dots + (\partial F / \partial p_m) \Delta p_m \quad (\text{IV.21})$$

la cual es una expresión lineal en términos de  $\Delta p_j$ .

Como en el cálculo de los mínimos cuadrados clásico, se minimiza la suma de los cuadrados de la diferencia entre los valores  $Y_{ei}$  y el correspondiente valor de la curva ajustada  $Y'_i$ ; esta suma de los cuadrados de las diferencias es entonces

$$\begin{aligned} \chi^2 &= \sum (Y_{ei} - Y'_i)^2 \\ &= \sum \left\{ Y_{ei} - [F(x_i, p_{10}, \dots, p_{m0}) + (\partial F / \partial \Delta p_1) \Delta p_1 + \dots + (\partial F / \partial p_m) \Delta p_m] \right\}^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

La derivada parcial de  $\chi^2$  con respecto a cada  $\Delta p_m$  forman un sistema de ecuaciones como sigue:

$$\partial \chi^2 / \partial (\Delta p_1) = -2 \sum (Y_{ei} - Y') [\partial F / \partial (\Delta p_1)]_i$$

$$\partial \chi^2 / \partial (\Delta p_2) = -2 \sum (Y_{ei} - Y') [\partial F / \partial (\Delta p_2)]_i$$

$$\vdots$$

$$\partial \chi^2 / \partial (\Delta p_m) = -2 \sum (Y_{ei} - Y') [\partial F / \partial (\Delta p_m)]_i \quad (\text{IV.23})$$

donde  $[\partial F / \partial (\Delta p)]_i$ , denota la derivada parcial con respecto a  $\Delta p$ , evaluado en cada uno de los  $i$  puntos del conjunto de datos.

Después de igualar la ecuación (IV.22) a cero, se tienen las soluciones para  $\Delta p_j$  ( $j=1, m$ ). Los nuevos estimados de los parámetros se obtienen haciendo:

$$p'_j = p_j + \Delta p_j, \quad (j=1, m) \quad (\text{IV.24})$$

Finalmente, este nuevo conjunto de estimados se sustituyen en la ecuación (IV.21), y el proceso se repite hasta un número determinado de iteraciones. Si en cualquier iteración, después de la primera el nuevo valor de  $\chi^2$  difiere de la anterior por menos que una cantidad pequeña, se satisface el criterio de convergencia. Es necesario hacer notar que en esta discusión hemos utilizado el peso estadístico  $\frac{1}{y_i} = 1$ ; en la ecc. (IV.22).

4.4 PROGRAMA DE AJUSTE.- Las mediciones en espectroscopía Mössbauer conducen inevitablemente al examen de un número muy grande de datos, razón por lo cual, las medidas de los parámetros Mössbauer tales como el corrimiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar, el campo magnético interno no pueden obtenerse por simple inspección. Para determinar dichos parámetros es necesario someter el espectro experimental a un análisis de regresión no lineal utilizando técnicas de computación electrónica. El modelo teórico del espectro consiste de una superposición de Lorentzianas a un continuo. Para el análisis del espectro de la graftonita se ha desarrollado un programa de computadora de acuerdo a la siguiente lógica:

1.-DATOS DE ENTRADA.-La información de entrada podemos dividirlo en: datos sobre los instrumentos, datos sobre las restricciones y datos sobre el espectro.

Los datos sobre los instrumentos están constituidos por el número total de canales del analizador multicanal, la velocidad máxima de la fuente, el incremento de velocidad por canal, el conteo registrado en cada canal y parámetros sobre la geometría

del arreglo experimental.

Los datos sobre las restricciones los constituyen el canal de simetría, canales y velocidades de referencia para el ajuste del continuo y de las curvas de absorción, los criterios de convergencia para hallar las soluciones de las ecuaciones normales y el número máximo de iteraciones.

Los datos sobre el espectro de absorción está formado por el número de picos a ajustar, los anchos de línea y la profundidad de los picos.

2.-CALCULO DEL PROMEDIO DE C/U DE LAS CUENTAS.- Es el mejor estimado de las cuentas y se efectúa para eliminar las señales extrañas y el efecto parabólico. En este caso se aprovecha la ventaja del analizador multicanal que registra dos espectros, siendo una de ellas imagen de la otra.

3.-CALCULO DE LA INTENSIDAD RELATIVA.- Normaliza la radiación transmitida con respecto a la cuenta del canal de simetría, que se supone no afectado por efectos geométricos.

4.-AJUSTE DEL CONTINUO.- El ajuste se hace mediante el método de los mínimos cuadrados y la curva ideal es una recta. Tiene por finalidad obtener las características del continuo que sirven como dato para el ajuste del espectro.

5.-INICIO DE LA ITERACION.- Aquí se inicia propiamente el ajuste de los espectros de absorción Mössbauer.

6.-CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE LA ECUACION NORMAL.- Los coeficientes de la ecuación normal son calculadas en base a los es-

timados iniciales de los parámetros que caracterizan a las Lorentzianas y las características del continuo.

7.-SOLUCIONA LA ECUACION NORMAL.- Las soluciones del sistema de ecuaciones lineales son las correcciones de los parámetros iniciales.

8.-CALCULO DE LOS NUEVOS ESTIMADOS DE LOS PARAMETROS.- Suma los estimados iniciales de los parámetros a medir más las correcciones.

9.-CALCULO DE LA CURVA TEORICA.- Calcula las Lorentzianas en base a los nuevos parámetros estimados hallados en el paso 8.

10.-CALCULO DEL INDICADOR ESTADISTICO.- Calcula la desviación cuadrática media.

11.- CONTROL DEL CRITERIO DE CONVERGENCIA.- Efectúa la prueba de convergencia. Si no se ha alcanzado la convergencia se va al paso 5 y si se satisface el criterio se va al paso 13.

12.-FINALIZA LA ITERACION.- En muchos casos no se halla fácilmente el criterio de convergencia o simplemente no converge. De ahí que necesariamente debe finalizar la iteración.

13.-IMPRESION DE RESULTADOS.- Los resultados que imprimen son:

Las características de continuo.

Las intensidades relativas experimentales.

La desviación cuadrática media.

La máxima corrección.

Los parámetros medidos.

Las intensidades relativas calculadas.



14.- GRAFICOS.- Produce un gráfico de las intensidades relativas experimentales superpuestos por otro de las intensidades relativas calculadas en función del número de canal.

El programa en lenguaje FORTRAN a sido editado en una computadora IBM 4331 del Centro de Computación Electrónica de la Universidad Nacional Mayor De San Marcos.



## C A P I T U L O       V

### S I T I O S       E N       E L       (A)Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

El compuesto complejo (A)Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> presenta isomería de ionización por las distintas disposiciones de los cationes Fe<sup>2+</sup>; por lo mismo también isomería de coordinación por las diferentes disposiciones de los ligandos; esto es, de los aniones PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Estructuralmente presenta tres sitios cuyas redes son: bipirámide pentagonal, bipirámide trigonal y pirámide regular. En los puntos de las redes se encuentran los aniones y en el interior de ellas se encuentran los cationes formadores del complejo. Se intenta considerar el modo en que la simetría del entorno químico de un ión es la causa determinante del efecto que dicho entorno produce en los niveles energéticos del Fe<sup>2+</sup>. Por el hecho de que el desdoblamiento del campo cristalino, para los sistemas 3d<sup>n</sup>, es grande comparado a los pequeños desdoblamientos del acoplamiento espín - órbita, la contribución al tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) estará dada por el campo de los ligandos. Esto está justificado porque recién a temperaturas por debajo de la temperatura de Neel (35 °K), el momento angular orbital del electrón es diferente de cero. Esto es la razón también por que aparece a estas temperaturas, el antiferromagnetismo del Fe<sup>2+</sup>. La distancia Fe - O nos indica el grado de covalencia en el enlace químico con el consiguiente aumento o disminución de la densidad electrónica; condicionado por la circunstancia que el electrón puede encontrarse en cualquier punto del átomo. Por esta razón el electrón de las capas exteriores del átomo durante un tiempo determinado se encuen

tra en la zona cercana al núcleo, donde se presenta poca acción de apantallamiento. El espectro de absorción Mössbauer nos permite obtener resultados cuantitativos de la componente axial del tensor gradiente de campo eléctrico y de la densidad electrónica. Posteriormente discutiremos los resultados obtenidos.

5.1.- V A R I A C I O N D E  $q$  .-- Definimos la componente axial del tensor gradiente de campo eléctrico como:

$$q = \frac{V_{zz}}{e} \quad (V.1)$$

donde  $V_{zz}$  y  $e$  tienen el mismo significado que en la expresión (III.26).

Muchas de las propiedades del tensor GCE pueden ser deducidas de las propiedades de simetría de la molécula o cristal. Frecuentemente, el eje  $z$  del GCE coincide con el eje de simetría de orden más alto de la molécula o cristal. Es conveniente dividir el gradiente de campo en dos contribuciones

$$q = (1 - \gamma_{\infty}) q_{lat} + (1 - R) q_{val} \quad (V.2)$$

donde  $R$ ,  $\gamma_{\infty}$  son las constantes de Sternheimer,  $q_{lat}$  es la contribución de las  $Z_i$  cargas externas de los ligandos y  $q_{val}$  es la contribución de los electrones de valencia. El término  $q_{lat}$  en principio puede ser calculado, utilizando la ecuación

$$q_{lat} = \sum r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (V.3)$$

si la estructura se conoce. Sin embargo, hay varias dificultades en este cálculo. Primero, es difícil asignar cargas a átomos diferentes en la estructura, y la suma sobre toda la red supone que los átomos son cargas

puntuales la cual frecuentemente no es cierto. Segundo, la suma sobre toda la red puede converger muy lentamente con  $r$ . Tercero  $q_{lat}$  es muy sensible a la posición de los iones, y los pequeños errores en sus posiciones podrían dar una apreciable diferencia en  $q_{lat}$ . Igualmente si  $q$  puede calcularse exactamente, el valor de  $q$  no se conoce con exactitud para muchos isótopos. Es muy difícil entonces comparar los desdoblamientos calculados con los observados. Por ejemplo, para el  $Re^{57}$  los estimados de  $q_{val}$  varían de 0.15 a 0.4 barns. De igual modo el cálculo directo de  $q_{val}$  puede, en principio, hacerse utilizando la ecuación

$$q_{val} = - \sum_{\substack{\text{electrons} \\ \text{Valencia}}} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad (V.4)$$

Tal calculo requerirá un conocimiento de la población de los orbitales de valencia para el átomo Mössbauer. Estas no son generalmente conocidas y hay una gran dificultad en la obtención de estimados exactos.

A causa de estas dificultades, las aproximaciones empíricas, tales como el desdoblamiento cuadrupolar parcial y tratamientos de campos de ligandos son frecuentemente más útiles para el estudio del desdoblamiento cuadrupolar en series relacionadas.

SITIO 1.-La preferencia, del catión  $Ca^{2+}$ , en situarse en el centro de simetría de la estructura de coordinación 7 y simetría  $D_{5h}$  del mineral grafitonita, nos permite afirmar que el catión  $Re^{2+}$ , se encuentra en un medio ambiente de máxima simetría, tal como en el poliedro de coordinación octaédrica. Este hecho se justifica por la diferencia en las longitudes de los radios de los cationes mencionados; esta diferencia hace posible sustituir con facilidad un  $Ca^{2+}$  de 0.99 Å° por otro de menor longitud; en

este caso el  $\text{Fe}^{2+}$  de 0.74. Para conocer que orbitales del Fe forman orbitales con los aniones  $\text{PO}_4^{3-}$ , hacemos uso del método de las representaciones de grupos. De acuerdo a este método se reduce la representación

$\Gamma_{\text{octa}}$  dada en la expresión (II.3) en orbitales que pertenecen a la representación irreducible  $O_h$ . Es así como se obtiene que:

$$\Gamma_{\text{octa}} = A_{1g} + E_g + T_{2g} \quad (V.5)$$

en esta clase de simetría, están comprendidos los siguientes orbitales

$A_{1g}$	$E_g$	$T_{1u}$
$s$	$d_{z^2}$	$(p_x, p_y, p_z)$
	$d_{x^2-y^2}$	

Puesto que el Fe pertenece a la primera serie de transición, solamente nos interesa el orbital separador  $E_g$ , la cual está formado por los orbitales atómicos  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  que se encuentran próximo a los ligandos, por lo que entre estos electrones d y los ligandos negativos actúan las fuerzas de repulsión, lo que conlleva al aumento de la energía de los electrones d mencionados. Efectuando un análisis riguroso de la cuestión, se considera que los electrones los cuales ocupaban, en el átomo libre del metal, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  durante la formación del complejo pasan a los orbitales no fijadores  $T_{2g}$ ; estos orbitales por la energía y forma de las funciones de onda se diferencian muy poco de los orbitales atómicos. Como el orbital molecular  $E_g$  se encuentra  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  por encima del orbital  $T_{2g}$ ; los electrones que se encuentran en este último orbital interaccionaran más fuertemente con el núcleo, por la proximidad de am

hos. Sin embargo la alta simetría de  $T_{2g}$  no contribuye a la componente axial del GCE. Contrariamente a este hecho, la red si contribuye a la componente axial del GCE por medio de las distancias  $2.23 \text{ \AA}$  y  $2.25 \text{ \AA}$  medidas para las distancias  $M(1) - O(1')$  y  $M(1) - O(3')$  respectivamente, siempre que se considere el eje de orden 5 coincidente con la componente axial del GCE. Examinando la ecuación (V.3), el valor de  $q_{lat}$  depende de  $r^{-3}$  y puesto que las distancias mencionados anteriormente son relativamente grandes, el valor de  $q_{lat}$  será mínimo.

SITIO II.- Fijamos nuestro sistema de coordenadas con centro en el centro de simetría y el eje z coincidente con el eje de cuarto orden. Nuevamente, se reduce la representación  $\Gamma_{P.T}$  dado en la expresión (II.2), en orbitales que pertenecen a la representación irreducible  $C_{4v}$ . Luego  $\Gamma_{P.T}$ , se reduce a la forma

$$\Gamma_{P.T} = 2A_1 + B_1 + E \quad (V.6)$$

aquí están considerados los orbitales atómicos

$A_1$	$B_1$	$E$
s	$d_{x^2-y^2}$	$(p_x, p_y)$
$p_z$		$(d_{xz}, d_{yz})$
$d_{z^2}$		

Donde podemos ver que el único orbital atómico que no participa del enlace sigma, es el orbital  $d_{xy}$ ; esto quiere decir que se rompe totalmente la degeneración del orbital  $T_{2g}$ , con la consiguiente ausencia total de simetría, por lo que la componente axial del tensor GCE debido a la falta de simetría de la configuración electrónica es grande. Del mismo modo como la

distancia del metal M(2) a la base cuadrada de la pirámide tiende a cero, la contribución de la red a esta componente será apreciable. Por lo tanto la componente axial del GCE será máximo.

SITIO III.- Para este sitio fijamos el eje x coincidente con el eje de simetría de tercer orden, luego la expresión (II.1) se reduce a la representación irreducible  $D_{3h}$  en la forma

$$\Gamma_{B.T} = 2A' + A_2'' + E' \quad (V.7)$$

donde

$A_1'$	$A_2''$	$E'$
s	$p_z$	$(p_x, p_y)$
$d_{z^2}$		$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

Luego, la contribución a la componente axial del tensor GCE dados por los orbitales no fijadores  $d_{xz}, d_{yz}$ , tomará un valor intermedio con respecto a los valores de los cationes localizados en los sitios I y II.

Los límites de las variaciones de q dadas en la Tabla 2 son válidos siempre que la población N de los orbitales es la misma, ya que en función de ella  $q_{val}$  tomará el valor

$$q_{val} = + \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d \left[ -N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2-y^2}} + N_{d_{xy}} - \frac{1}{2}(N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}}) \right] \quad (V.8)$$

5.2.-VARIACION DE  $\rho(0)$  .- La densidad electrónica puede calcularse, considerando el efecto de superposición de la densidad de los electrones s en el núcleo. Solamente los electrones s de los orbitales similares al del hidrógeno tienen una probabilidad finita de superposición con la carga nuclear y de este modo interactuar con ella. Aunque los cam-

bios en la densidad electrónica se deben a las variaciones en la densidad electrónica  $S$ , las diferencias en las densidades se observa con la adición o remoción de electrones  $p$  o  $d$  los cuales no interactúan directamente con la densidad de carga nuclear. Los cálculos de Watson, mediante el método de Hartree-Fock, para diferentes configuraciones  $d^n$  muestran que una disminución en el número de electrones  $d$  causa un aumento marcado en la densidad total de electrones  $S$  en el núcleo de fierro. Esto se debe enteramente a cambios en la densidad de electrones  $3S$  en el núcleo. En una molécula, el cuadro deviene más complejo a causa de que las densidades electrónicas  $S$  y  $d$  serán modificados por el enlace covalente. El efecto de un cambio de la población de electrones  $d$  es más difícil de calcular.

El único modo práctico de definir el tamaño de un ión se encuentra en la consideración de un cristal como un arreglo de esferas compactas en contacto. El tamaño de un ión, entonces, está dado por la menor distancia de aproximación entre los centros de los iones de un cristal y está dado por la menor distancia de aproximación entre los centros de los iones de un cristal; esta distancia puede calcularse de los parámetros de la red. En nuestro caso, teniendo la distancia  $Fe-O$  dados en el apéndice, calculamos el tamaño del  $Fe^{2+}$ , suponiendo que el radio del ión  $O^{2-}$  tiene el valor fijo de  $1.32 \text{ \AA}$ .

SITIO 1 .- En la estructura bipirámide pentagonal, solamente consideramos como la mínima distancia a la longitud axial,  $Fe-O(1')$ , de  $2.23 \text{ \AA}$ . Efectuando la diferencia de este valor con el del ión  $O^{2-}$ , se tiene que el radio del  $Fe$  es  $0.91 \text{ \AA}$ . Este valor es mayor que la longitud  $0.74 \text{ \AA}$

calculado para el ión  $\text{Fe}^{2+}$  en un ambiente octaédrico. De este modo, la densidad electrónica tendrá un valor mínimo. Es decir que deberá ser idéntico a la densidad del ión libre.

SITIO II .- De la estructura pirámide tetragonal, tomamos la longitud  $1.99\text{\AA}$  que corresponde a la distancia  $\text{Fe}-\text{O}(4)$ , restando a esta longitud, el valor del ión oxígeno, se tiene  $0.67\text{\AA}$ , la cual es menor que  $0.74$ , valor dado para el  $\text{Fe}^{2+}$ , pero aproximadamente igual a  $0.64\text{\AA}$  que corresponde al  $\text{Fe}^{3+}$  en un ambiente octaédrico. Por lo tanto, la densidad electrónica será máximo con un valor idéntico como el del ión  $\text{Fe}^{3+}$  libre.

SITIO III .- La menor longitud en la estructura bipirámide trigonal es la que corresponde a la distancia  $\text{Fe}-\text{O}(5')$ , y cuyo valor es de  $2.04\text{\AA}$ , la diferencia de este valor con el de  $\text{O}^{2-}$  es  $0.72\text{\AA}$ ; este valor es aproximadamente igual a  $0.74\text{\AA}$  del  $\text{Fe}^{2+}$  en el ambiente octaédrico y sugiere que debe tener una densidad electrónica mayor que el del ión del sitio I y menor que la del sitio II; por lo tanto su densidad tendrá un valor intermedio.

La discusión precedente, cuyo resumen se puede ver en la Tabla 3, se ha hecho teniendo en cuenta que los cambios de densidad electrónica del  $\text{Fe}^{2+}$  al  $\text{Fe}^{3+}$  se debe enteramente a cambios en la densidad  $3s$  en el núcleo que cambian las densidades totales de  $11881.3$  a  $11879.5$  u.a. Esta tendencia surge indirectamente via los electrones  $3s$  las cuales se encuentran, una fracción de tiempo, más distante del núcleo que los electrones  $3d$ ; por esta razón los electrones  $3d$  tienen una probabilidad finita de encontrarse dentro de los electrones  $3s$ , causando una expansión





de los electrones 3s y de este modo reduce la densidad de carga en el núcleo.

Tabla 2 .- Variación de la componente axial  
del G.C.E.

SIMETRIA DE C.E.	ORBITAL ATOMICO	VARIACION DE q
$D_{5h}$	$d_{xy}, d_{yz}$ y $d_{xz}$	mínimo
$D_{3h}$	$d_{xz}$ y $d_{yz}$	medio
$C_{4v}$	$d_{yz}$	máximo

Tabla 3 .- Variación de la densidad electrónica

SIMETRIA DE C.E.	TAMAÑO DEL ION $Fe^{2+}$	VARIACION DE $\rho(r)$
$D_{5h}$	0.91	mínimo
$D_{3h}$	0.72	medio
$C_{4v}$	0.53	máximo

## C A P I T U L O      V I

### E S P E C T R O S    D E    A B S O R C I O N

Los datos registrados en el Laboratorio de espectros copia Mössbauer de la UNMSM por el Dr. Jorge Bravo son de una muestra de  $(A)Fe_3(PO_4)_2$ , la misma que fuera sintetizada por E. Matievich y J. Danon (Ref.23).

En el archivo se menciona que se trata de una muestra de  $25 \text{ mg/Cm}^2$  que se expone a la fuente de  $Co^{57}$  en Pd cuya velocidad máxima es de  $5 \text{ mm/seg}$  y después de 22 hrs. aproximadamente son registrados más de un millón de cuentas por canal.

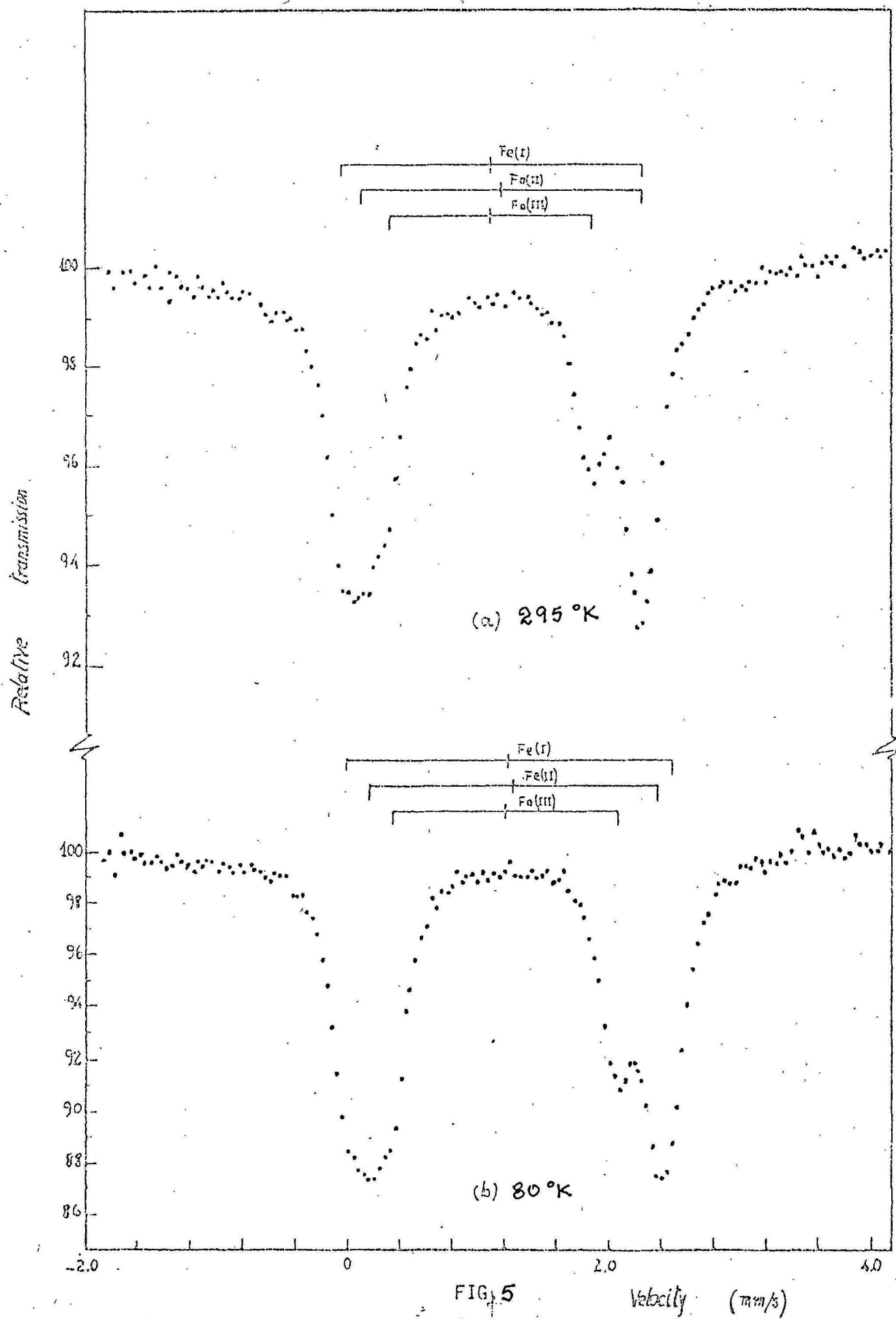
El espectro obtenido a temperatura ambiente da la apariencia de tres picos bien resueltos. Sin embargo, estamos frente a un espectro complejo que no puede resolverse a bajas temperaturas ( $80 \text{ }^\circ\text{K}$ ) tal como lo muestran los espectros obtenidos por E. Matievich y J. Danon (ver fig. 5).

En la discusión del ajuste del espectro de absorción utilizaremos como criterio de buen ajuste el valor de  $\chi^2$  definido como

$$\chi^2 = \frac{1}{K} \sum_i \left( \frac{Y_{ei} - Y_i'}{\sqrt{Y_{ei}}} \right)^2 \quad (\text{VI.1})$$

donde  $K$  es el número de canales a ajustar menos el número de parámetros ajustables. En los gráficos, los círculos (O) representan los puntos experimentales y las espas (X) representan los puntos calculados.

Una ligera inspección a la ecc.(IV.17) nos indica que



la distribución relativa tiene como continuo la constante 1. Pero podría suceder que por limitaciones del equipo, éste valor no sea constante: luego una buena suposición es que el continuo tenga una distribución de la forma

$$C_1 x_1 + C_2 \quad (VI.2)$$

con  $C_1$  y  $C_2$  son constantes. Para determinar las constantes  $C_1$  y  $C_2$ , se seleccionan los puntos que no están afectados por las curvas de absorción y el ajuste muestra una pendiente  $C_1 = 0.000012$ , valor que puede ser despreciable en comparación al término independiente  $C_2 = 1.00333$  éstos valores convergen a  $10^{-4}$ . Por esta razón, solamente consideramos como el valor del continuo a 1418015 que se obtiene multiplicando  $C_2$  por un factor de equivalencia. La calidad del espectro está dentro del 0.8 %.

En la misma expresión (IV.17), el segundo término tiene la forma Lorentziana

$$\frac{A\phi}{\left[ \frac{x - x\phi}{\frac{G\phi}{2}} \right]^2 + 1} \quad (VI.3)$$

donde  $A\phi$ ,  $x\phi$ ,  $G\phi$  son constantes a ser determinados. Esta expresión es solamente para un pico de absorción. Al efectuarse el ajuste de la curva de absorción, la exactitud de los parámetros iniciales dependen de los parámetros mismos, el grado de dispersión de los puntos y la separación entre picos adyacentes, El ajuste se hace difícil debido a que un o unos picos pequeños se encuentran junto a otros picos muchos más grandes; en tal caso, no hay solución para la ecuación normal, luego el

valor de  $\chi^2$  diverge. La disminución de parámetros libres aumenta la probabilidad de un buen ajuste. Este hecho nos ha permitido ajustar el espectro por regiones.

Para la región comprendida entre los canales 81 y 121, el ajuste se inicia teniendo en cuenta el número de picos que pueden acomodarse debajo del área de la única envolvente experimental.

Este criterio nos exige que debemos elegir tres picos con anchos de línea de 0.20 mm/seg. Estos anchos de línea nos limita a considerar tres picos cuyos parámetros iniciales deben estar muy próximos (  $\pm 10\%$  ) del valor final. En el proceso de ajuste se mantuvo todos los parámetros libres y se utilizó la definición (IV.22) para  $\chi^2$ , la cual converge a  $10^{-6}$  y toma el valor de 0.000334. Los parámetros medidos son los siguientes:

<u>Posición de Pico <math>X_0</math></u>	<u>Ancho de Línea <math>G_0</math></u>	<u>Amplitud <math>A_0</math></u>
- 0.200	0.254	0.073
- 0.072	0.254	0.057
0.100	0.292	0.075

con  $X_0$  y  $G_0$  expresados en mm/se. Desafortunadamente éstos parámetros han sido obtenidos con un continuo igual a 1416998 que visualmente no se ajusta al continuo experimental cuando se considera el espectro total. Posteriormente, considerando el continuo y la definición de  $\chi^2$  dados al comienzo de este capítulo, se procesa nuevamente los datos experimentales dando como parámetros iniciales los valores hallados anteriormente. De este modo, el valor de  $\chi^2$  converge a  $10^{-6}$  y toma el valor de 16.9 después de 2 iteraciones. Los mejores estimados de los parámetros se muestran en la Tabla 4 y la gráfica en la Figura 6.

ESPECTRO NO 106 VELOCIDAD = 5 MM/SEG

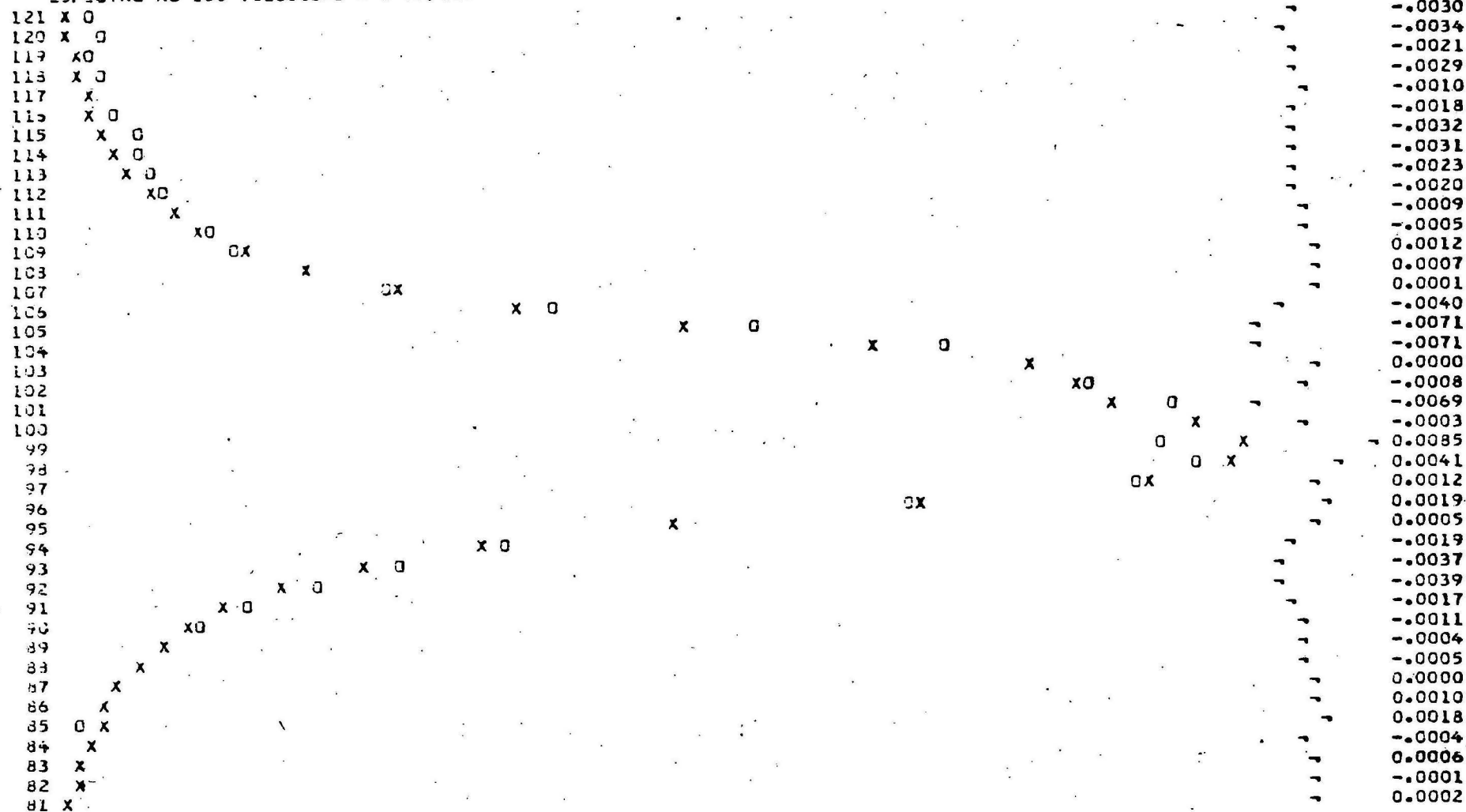


FIG. 6

Tabla 4 .-Parámetros en la región 81 - 121

$X\phi$ (mm/seg.)	$G\phi$ (mm/seg.)	$A\phi$
- 0.200	0.254	0.071
- 0.082	0.254	0.057
0.100	0.310	0.075

Las pequeñas diferencias de los parámetros de la Tabla 4 con las dadas anteriormente se deben enteramente a la influencia del continuo.

Para la región 121 - 161, el ajuste se efectúa teniendo como parámetros iniciales los valores dados en la Tabla 4 con excepción de los  $X\phi$  y se mantuvieron libres todos los parámetros. converge a  $10^{-6}$  y toma el valor de 33.9 después de 3 iteraciones. Los parámetros calculados se muestran en la Tabla 5 y la gráfica en la Figura 7.

Tabla 5 .-Parámetros en la región 121 - 161

$X\phi$ (mm/seg.)	$G\phi$ (mm/seg.)	$A\phi$
1.700	0.292	0.067
2.074	0.254	0.057
2.100	0.267	0.073

Para el ajuste de la región 2 - 201 canales: esto es el espectro total, se dan como parámetros iniciales los valores dados en las Tablas 4 y 5. El valor de  $\chi^2$  diverge debido a que el espectro teórico está corrido aproximadamente un canal. Luego de hacer las correcciones en la posición de los picos, nuevamente se repite el proceso de ajuste y en este caso también no converge pero toma un valor mínimo que es igual a 8.5. Para este valor los parámetros medidos se muestran en la Tabla 6 y su correspondiente gráfica en la Figura 8. La no convergencia se debe a dos factores: la primera se debe a la presencia de un

ESPECTRO NO 106 VELOCIDAD = 5 MM/SEG

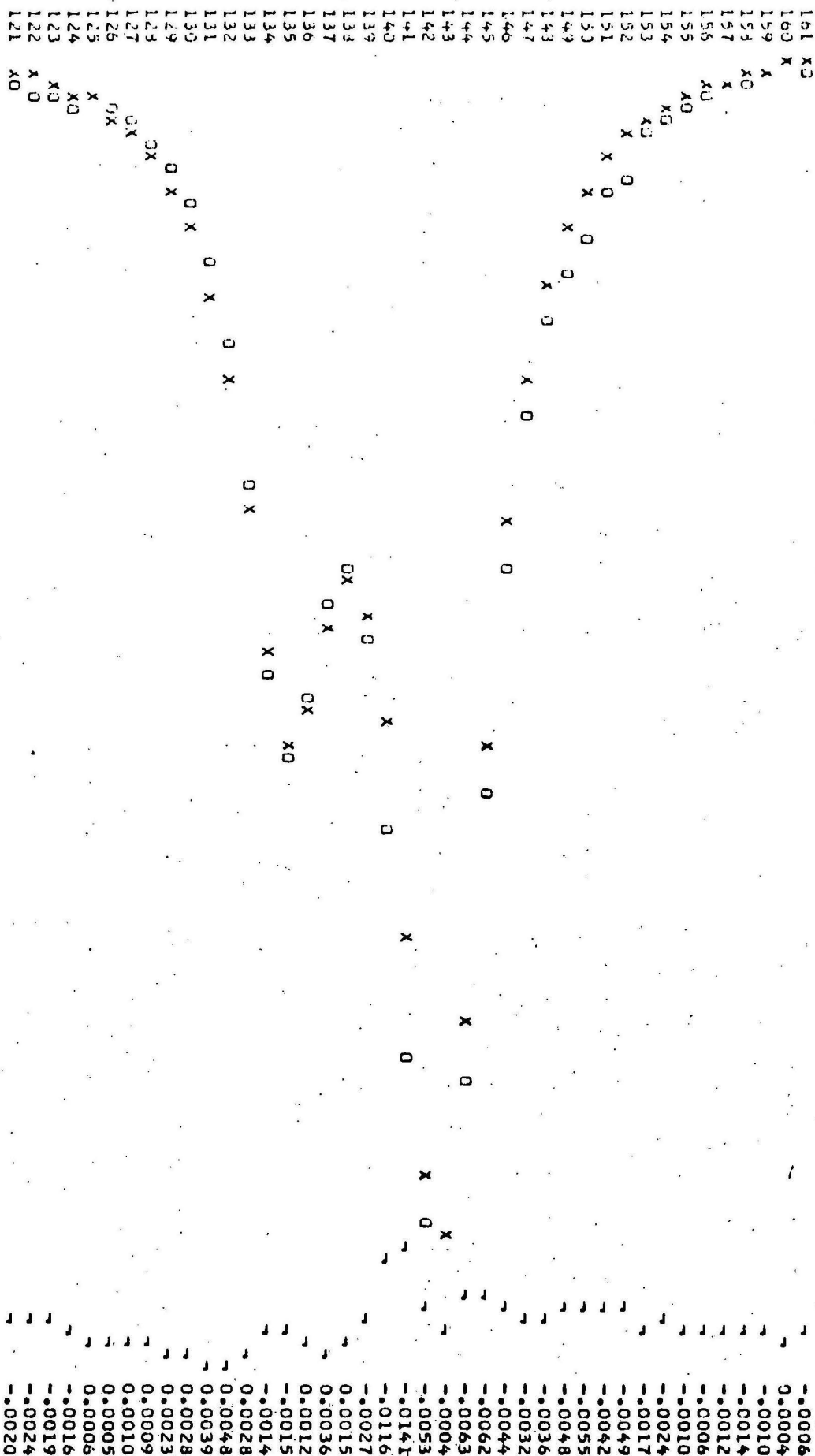


FIG. 7

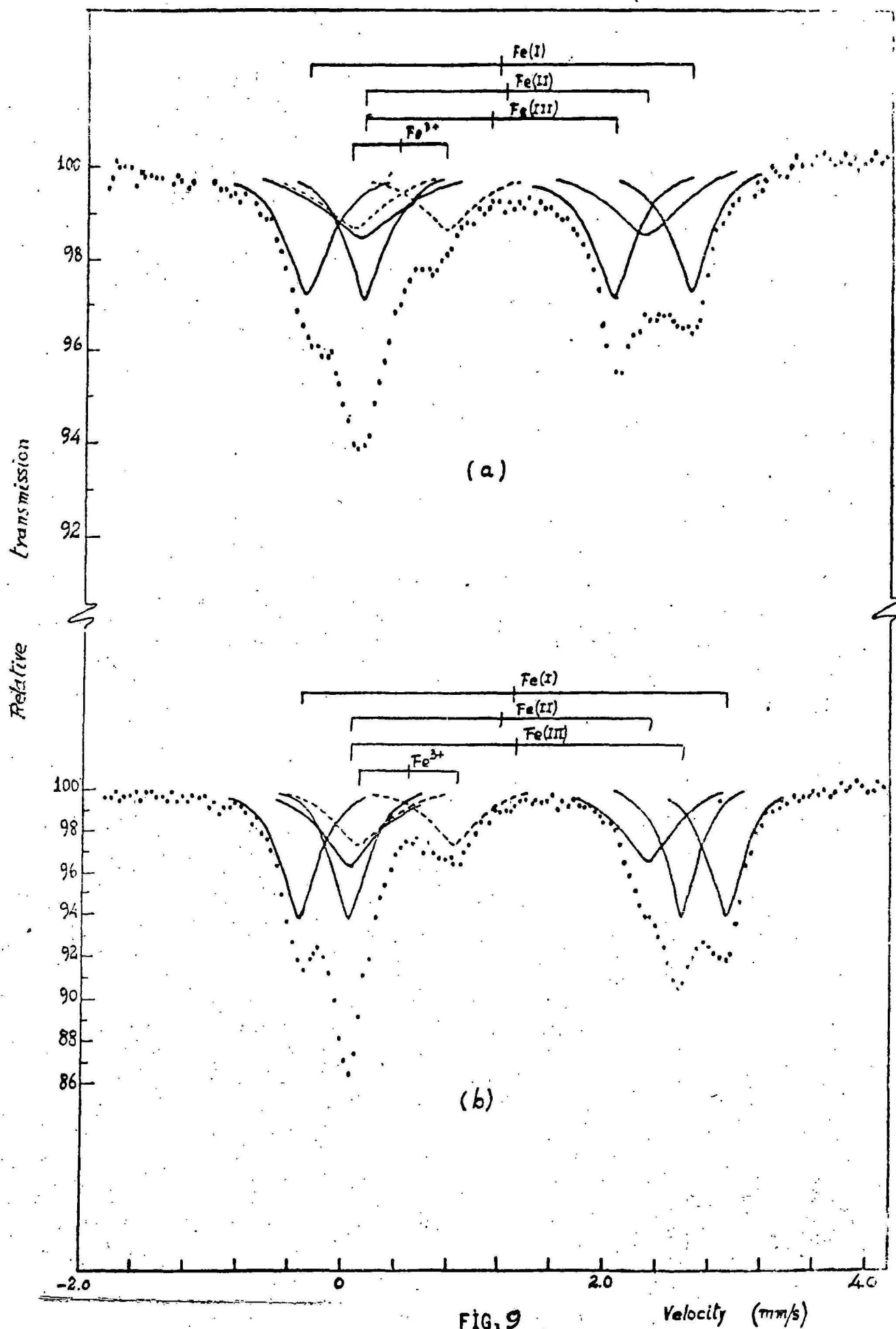


pico muy pequeño en el canal 135 junto a otro más grande situado en el canal 143; en el segundo caso se debe a la presencia de otros picos pertenecientes a la impureza. Los picos correspondientes a la impureza, que necesariamente es el compuesto  $(A)Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_3$ , se muestra en la misma Fig. 8 donde se ha graficado las diferencias de las intensidades relativas experimentales menos las calculadas en función del número de canal. Los probables picos se encuentran en los canales 141, 145, 105 y 93 cuyos equivalentes en energía son 2, 2.2, 0.4, -0.4 mm/seg. respectivamente. Estos valores se aproximan a los valores 1.9, 2.2, 0.46, -0.49, tomados del espectro del compuesto  $(A)Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_3$  obtenido por E. Mattievich y J. Danon utilizando una fuente de  $Co^{57}$  en Pt. (ver Fig. 9).

Tabla 6.-Parámetros en la región 2 - 201

Pico	$X\phi$ (mm/se.)	$G\phi$ (mm/se.)	$A\phi$
1	- 0.250	0.254	0.071
2	- 0.132	0.254	0.057
3	0.050	0.310	0.075
4	1.650	0.292	0.067
5	2.024	0.254	0.057
6	2.050	0.267	0.073





## C A P I T U L O      V I I

### A N A L I S I S    E    I N T E R P R E T A C I O N

Puesto que a primera vista, no podemos asignar cual es la línea que corresponde a los niveles de más alta energía así como tampoco los niveles de más baja energía para cada sitio catiónico, considerados en este trabajo, parecería imposible hacer la correlación sitio - espectro. Sin embargo, hay hechos importantes en la naturaleza de la muestra y en el espectro respectivamente que nos permitirá resolver este problema.

Como la muestra expuesta a la fuente de  $\text{Co}^{57}$  es una muestra en polvo y siendo el ión  $\text{Fe}^{2+}$  el formador del  $(\text{A})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , entonces sus cristalitas estarán orientados al azar con respecto a la dirección de propagación de la radiación, permitiendo que todos los nucleidos absorban uniformemente la radiación emitida por la fuente en todas las direcciones, al mismo tiempo que rompen la degeneración de los niveles de energía nuclear. En tal caso, la intensidad de dos picos del espectro deben ser iguales o aproximadamente iguales. Para seleccionar los pares de picos, debemos calcular las áreas bajo la curva de absorción mediante la ecuación

$$\text{Area} = \pi / 2 (G\phi)(A\phi) \quad (\text{VII.1})$$

Los cálculos efectuados, considerando la ecuación (VII.1) y los valores de la Tabla 6, están resumidas en la Tabla 7. De acuerdo a esta Tabla y el criterio de la igualdad de las áreas, solamente nos permiten asegurar que los picos 2 y 5 son iguales: esto está sustentado por la

Tabla 7.- Areas de los picos

Pico	Area
1	0.028
2	0.023
3	0.037
4	0.031
5	0.023
6	0.031

buena resolución de los picos; luego su desdoblamiento cuadrupolar tiene el valor de 2.156 mm/seg. y el corrimiento isomérico de 0.946 mm/sg. Por otro lado, el pico 4 es un pico único y tiene también una buena resolución cuyo par debe ser el pico 3 por tener un ancho de línea semejante y estar afectado por el mayor pico de la impureza que aumenta la intensidad de la línea. Esta situación puede observarse en la fig. 8 donde el área que se le debe aumentar está situado en el canal 105; por lo tanto el desdoblamiento cuadrupolar será 1.60 mm/seg. y su correspondiente corrimiento isomérico de 0.85 mm/sg. Del mismo modo para el pico 1 que está bien resuelto, la única posibilidad que queda para asignarle su par es el pico 6 que está fuertemente afectado por el pico de la impureza situado en el canal 141; luego el desdoblamiento es 2.30 mm/sg. y el corrimiento de 0.900 mm/sg. Los valores de los parámetros hiperfinos eléctricos están resumidos en la tabla 8, donde el corrimiento isomérico se ha tomado con respecto al hierro metálico.

Tabla 8.-Parámetros Hiperfinos Eléctricos

$\Delta E$ (mm/seg.)	$\Delta E$ (mm/seg.)
2.300	1.089
2.156	1.135
1.600	1.039

Consideremos ahora la ecuación (III.26), donde el parámetro hiperfino eléctrico  $\Delta E$  depende de  $Q$  y  $q$ . Puesto que  $Q$  es una propiedad nuclear que no varía apreciablemente por tratarse del mismo nucleido en medio ambientes idénticos caracterizados por el número de partículas cargadas negativamente y con distintas disposiciones, podemos aseverar que  $Q$  es constante; luego  $\Delta E$  es proporcional a  $q$ . Por lo tanto, la variación de  $\Delta E$  será igual a la variación de  $q$ . Los resultados de la Tabla 8 concuerdan plenamente con los resultados de la Tabla 2, confirmando de esta manera que la contribución a la interacción hiperfina eléctrica está dado íntegramente por la simetría del campo eléctrico creado por los ligandos. La Tabla 9, muestra la asignación de los desdoblamientos cuadrupolares eléctricos al campo de simetría dada. La relación

Tabla 9.-Asignación de los $\Delta E$	
Simetría de C. E.	$\Delta E$ (mm/seg)
$D_{5h}$	1.600
$D_{3h}$	2.156
$C_{4v}$	2.300

de los desdoblamientos  $\Delta E$  de más alta simetría a la más baja es de aproximadamente  $\approx 3/5$ .

Por otro lado, en la ecuación (III.37),  $\Delta E$  depende solamente de la diferencia de las densidades electrónicas, si consideramos nuevamente como una constante a las variaciones de los radios del nucleido; luego comparando los resultados de la Tabla 8 con los resultados de la Tabla 3, se puede decir que éstas no concuerdan sino que están en el orden que muestra la Tabla 10. Estas discrepancias se deben a que al

aumentar la densidad electrónica en el núcleo por la contribución de los ligandos, aumenta la repulsión coulombiana, haciendo que disminuya la densidad electrónica con la finalidad de mantener la estabilidad del estado de ionización. De este modo, se tiene que la simetría  $D_{3h}$  tiene:

Simetría de C. E.	$\Delta E$ (mm/seg.)
$D_{5h}$	1.039
$C_{4v}$	1.089
$D_{3h}$	1.135

la máxima densidad en lugar de la simetría  $C_{4v}$ .

## C A P I T U L O      V I I I

### C O N C L U S I O N E S    Y    R E C O M E N D A C I O N E S

Los resultados del presente trabajo nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

1.- Dentro de los límites de error que nos impone la presencia de impurezas, los parámetros hiperfinos para la grafitenita son:

SITIO	$\Delta E(\text{mm/seg.})$	$\Delta E^*(\text{mm/seg})$
$D_{5h}$	1.600	1.039
$D_{3h}$	2.156	1.135
$C_{4v}$	2.300	1.089

\*Cerrimiento isomérico con respecto al Fe metálico.

- 2.- El orden creciente de la contribución de la simetría del campo eléctrico a la interacción cuadrupolar eléctrica esta dado por  $D_{5h}, D_{3h}, C_{4v}$ .
- 3.- El orden creciente de la contribución de la simetría del campo eléctrico a la interacción monopolar eléctrica es  $D_{5h}, C_{4v}, D_{3h}$ .
- 4.- La estructura más estable es la  $D_{3h}$  por tener la máxima densidad electrónica en el núcleo que favorece el enlace químico.
- 5.- La estructura menos estable es la  $D_{5h}$  por tener la menor densidad electrónica en el núcleo.
- 6.- No existe una correlación lineal entre el cerrimiento isomérico y el tamaño del ión.
- 7.- Se confirma la existencia del  $Fe^{2+}$  en tres sitios distintos.



8.- La técnica Mössbauer nos permite diferenciar dos estructuras con isomería de coordinación.

Me permitiré recomendar lo siguiente:

Para una mejor comprensión del comportamiento del sistema  $(A)Fe_3(PO_4)_2$  se debe estudiar:

- La variación de la interacción hiperfina eléctrica a altas temperaturas.
- La variación de la interacción hiperfina eléctrica a bajas temperaturas.
- El antiferromagnetismo por debajo de la temperatura de Neel.
- La sustitución del ión  $Fe^{2+}$  por el  $Ca^{2+}$ .

Por su importancia técnica y científica:

- La universidad debe impulsar el estudio sistemático de todas las técnicas espectroscópicas y en particular de la espectroscopia Mössbauer.
- La universidad debe estimular, prioritariamente, el estudio de minerales, compuestos sintéticos y aleaciones; utilizando ésta técnica.
- El método desarrollado puede adaptarse para un curso de capacitación.

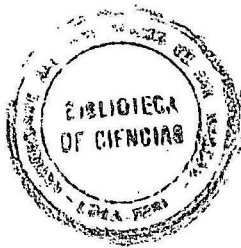
## A P E N D I C E

Distancias y ángulos de enlace en la GRAFONITA,

tomado de "LA ESTRUCTURA DE LA GRAFONITA" por G. Calvo (Ref. 20 )

(Los errores estimados están entre paréntesis)

Cation Groups					
M(1)-O(1)	2.363(22) Å	O(3)-M(1)-O(3'')	86.7(7)°	O(1)-M(1)-O(1')	80.3(7)°
O(3)	2.687(24)	-O(1)	151.2(3)	-O(7)	99.0(6)
O(4)	2.473(12)	-O(1')	106.2(7)	-O(4)	143.6(7)
O(6)	2.425(21)	-O(7)	56.8(5)	-O(6)	84.4(7)
O(7)	2.584(9)	-O(4)	66.0(6)	O(1')-M(1)-O(7)	77.8(6)
O(3'')	2.246(15)	-O(6)	124.3(6)	-O(4)	85.0(5)
O(1')	2.228(13)	(O3'')-M(1)-O(1)	92.8(7)	-O(6)	76.9(6)
		-O(1')	161.2(8)	O(7)-M(1)-O(4)	111.2(6)
		-O(7)	117.5(6)	-O(6)	153.4(5)
		-O(4)	92.2(5)	O(4)-M(1)-O(6)	58.7(7)
		-O(6)	88.4(6)		
M(2)-O(7)		O(8)-M(2)-O(7)	115.8(5)°	O(6)-M(2)-O(4)	159.5(6)°
-O(3)	2.388(14)	-O(6)	88.1(8)	O(3)-M(2)-O(8)	159.2(5)
O(4)	1.987(22)	-O(4)	92.1(7)	-O(7)	84.6(5)
O(6)	2.007(25)	O(7)-M(2)-O(6)	99.8(8)	-O(6)	93.1(7)
O(8)	2.264(14)	-O(4)	98.6(7)	-O(4)	79.6(7)
M(3)-O(5'')		O(5)-M(3)-O(2)	168.1(6)°	O(2)-M(3)-O(8)	88.5(7)°
O(2'')	2.113(12)	-O(5')	94.0(7)	-O(2')	109.2(7)
O(8')	2.075(14)	-O(8)	102.0(7)	O(5')-M(3)-O(8)	145.3(7)
O(5)	2.276(19)	-O(2')	73.0(7)	-O(12')	106.1(6)
O(2)	2.268(19)	O(2)-M(3)-O(5')	74.1(7)	O(8)-M(3)-O(2')	108.0(7)
Anion Groups					
P(1)-O(1)	1.529(23) Å	O(1)-P(1)-O(3)	110.6(1.0)°	O(3)-P(1)-O(5)	109.1(0.8)°
O(3)	1.584(15) Å	-O(5)	106.3(1.1)	-O(7)	107.2(1.1)
O(5)	1.553(14) Å	-O(7)	115.0(0.9)	O(5)-P(1)-O(7)	108.5 (1.9)
O(7)	1.531(19) Å				
p(2)-O(2)	1.548(15) Å	O(2)-P(2)-O(4)	111.0(1.0)°	O(4)-P(2)-O(6)	102.9(1.0)°
O(4)	1.524(21) Å	-O(6)	111.6(1.1)	-O(8)	113.7(1.0)
O(6)	1.549(21) Å	-O(8)	109.7(1.8)	O(6)-P(2)-O(8)	109.8(0.9)
O(8)	1.576(15) Å				



## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Pauling, Linus y Bright Wilson, E. : INTRODUCTION TO QUANTUM MECHANICS, MACGRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK, 1935.
- 2.- Kai Siegbahn : ALFA, BETA, GAMMA RAY ESPECTROSCOPY, VOLUMEN 2, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, 1965.
- 3.- Hall, H.E. : FISICA DEL ESTADO SOLIDO, EDITORIAL LIMUSA, MEXICO, 1978.
- 4.- Bancroft, G.M. : MOSSBAUER SPECTROSCOPY AN INTRODUCTION FOR INORGANIC CHEMISTS AND GEOCHEMISTS, MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, ENGLAND, 1973.
- 5.- Charles Kittel : INTRODUCCION A LA FISICA DEL ESTADO SOLIDO, SEGUNDA EDICION, EDITORIAL REVERTÉ S.A., ESPAÑA, 1975.
- 6.- Burcham, W.E. : FISICA NUCLEAR, EDITORIAL REVERTÉ S.A., ESPAÑA, 1974.
- 7.- Galindo, A. y Pascual, P. : MECANICA CUÁNTICA, EDITORIAL ALHAMBRA S.A., ESPAÑA, 1978.
- 8.- Gullity, B.D. : ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION, EDITORIAL ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, 1967.
- 9.- Cotton, F. Albert : LA TEORIA DE GRUPOS APLICADA A LA QUIMICA, EDITORIAL LIMUSA, MEXICO, 1977.
- 10.- Ballhausen, Carl J. : INTRODUCTION TO LIGAND FIELD THEORY, EDITORIAL MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK, 1962.
- 11.- Jackson, John David : ELECTRODINAMICA CLASICA, EDITORIAL ALHAMBRA S.A., ESPAÑA, 1980.
- 12.- Karapetians, H.J. y Drakin, S.I. : ESTRUCTURA DE LA SUSTANCIA, EDITORIAL MIR MOSCU, 1974.

- 13.- Merzbacher, Eugene : QUANTUM MECHANICS, SECOND EDITION, EDITORIAL JOHN WILEY Y SONS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, 1970.
- 14.- Gruverman, Irwin J. y : MOSSBAUER EFFECT METHODOLOGY, VOLUMEN 8, EDITORIAL Seidel, Carl W. AL PLENUM PRESS, NEW YORK, 1973.
- 15.- W.S. Hall, P. Mc Williams y : MULTICHANNEL ANALIZER DATA ANALYSIS by Wagner, H.E. A LEAST SQUARES COMPUTER PROGRAM, THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, VOLUME 33, NUMBER 1, JANUARY 1962.
- 16.- Ruby, Stanley L. And : LINE SHAPE IN MOSSBAUER SPECTROSCOPY, THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, VOLUME 33, Rhicks, John NUMBER 1, JANUARY 1962.
- 17.- Ingalls, R. : ELECTRIC-FIELD GRADIENT TENSOR IN FERROUS COMPOUNDS, PHYSICAL REVIEW, VOLUME 133, NUMBER 3A, FEBRUARY 1964.
- 18.- Patterson, J.D. : MODERN STUDY OF SOLIDS, AMERICAN JOURNAL, VOLUMEN 32, NUMERO 4, ABRIL 1964.
- 19.- Freeman, A.J. And : ANTISHIELDING OF MAGNETIC AND ELECTRIC HYPERFINE Watson, R.E. INTERACTIONS IN OPEN SHELL IONS, PHYSICAL REVIEW VOLUME 131, NUMBER 6, 15 SEPTEMBER 1963.
- 20.- Calvo, C. : THE CRYSTAL STRUCTURE OF CRAFTONITE, THE AMERICAN MINERALOGIST, VOL. 53, MAY-JUNE 1968.
- 21.- Simanek, E. And : CALIBRATION OF THE  $^{57}\text{Fe}$  ISOMER SHIFT, PHYSICAL REVIEW, VOLUME 166, NUMBER 2, 10 FEBRUARY 1968. C.Wong, Andrew Y.
- 22.- Moyzis, J.A. Jr And : EFFECT OF PRESSURE ON THE ISOMER SHIFT OF  $^{57}\text{Fe}$  Drickamer, H.G. IN THE BCC PHASE, PHYSICAL REVIEW, VOLUME 171, NUMBER 2, 10 JULY 1968.

23.- Mattievich, E. and

Danon J.

: HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND MOSSBAUER

STUDIES OF FERROUS PHOSPHATES OF THE

HOMOLOGOUS SERIES  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,

NOTAS DE FISICA, VOLUME XXII, NUMERO

13, 1974.